

VŠB – Technická univerzita Ostrava  
Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

# **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

VŠB – Technická univerzita Ostrava  
Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

**Problematika chemického povlakování niklem**

Problems of Chemical Nickel Coating

Student:

Jiří Hajnýš

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D.

Ostrava 2013

## Zadání bakalářské práce

Student:

**Jiří Hajnyš**

Studijní program:

B2341 Strojírenství

Studijní obor:

2303R002 Strojírenská technologie

Téma:

**Problematika chemického povlakování niklem**  
**Problems of Chemical Nickel Coating**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše dané problematiky chemicky vyloučených povlaků kovů.
2. Hodnocení současného stavu, možnosti využití Ni povlaku.
3. Charakteristika technologického procesu.
4. Experimentální šetření mechanických vlastností chemicky vyločených Ni povlaků v návaznosti na tepelné zpracování Ni vrstvy.
5. Diskuze výsledků experimentu, závěr.

Seznam doporučené odborné literatury:

KRISTOFORY, F., SZELAG, P., TAITLOVÁ, J. a ŠULC, I. *Kurz galvanizérů 2*. Učební texty a návody do cvičení. 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996, 108 s.  
STRAUCH, A. *Galvanotechnisches Fachwissen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, 511s.  
PRŮŠEK, J. a kol. *Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochranných povrchových úprav strojírenských výrobků*. Praha: SNTL, 1985, 288 s.  
BARTL, D. O., MUDROCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav, I. díl*. Praha: SNTL, 1956, 448 s.

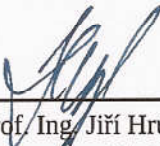
Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D.**

Datum zadání: 14.12.2012

Datum odevzdání: 20.05.2013



  
prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.  
vedoucí katedry

  
doc. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.  
děkan fakulty

### **Místopřísežné prohlášení studenta**

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě 20.5.2013

Jiří Hojný

podpis studenta

### Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou (bakalářskou) práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- беру на ве́домі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou (bakalářskou) práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová (bakalářská) práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové (bakalářské) práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou (bakalářskou) práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě : 20.5.2013

.....  
Jiří Hajnýš

podpis

Jméno a příjmení autora práce:

Jiří Hajnýš

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Ležáky 5, 787 01 Šumperk

## ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

HAJNYŠ, Jiří. *Problematika chemického povlakování niklem: bakalářská práce.*

Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie, 2012, 58 s. Vedoucí práce: Ševčíková, Xenie.

Bakalářská práce je zaměřena na sestavení přehledné rešerše zabývající se problematikou chemického povlakování a hodnocení současného stavu preferenční varianty chemického niklování. Povrchové úpravy niklu vylučované chemickými procesy slouží převážně jako funkční úpravy povrchu. Svými vlastnostmi zvyšují odolnost proti otěru a tvrdost povrchu základního materiálu. Praktická část se zabývá šetřením fyzikálně mechanických vlastností (mikrotvrdosti) v návaznosti na tepelné zpracování chemicky vylučovaného Ni povlaku. Pro experimentální šetření byly použity chemicky niklované vzorky s nízkým (cca 4 – 6) % a vysokým obsahem (cca 8 – 10) % fosforu. Metalografickým šetřením, pak byly dokumentovány změny mikrostruktury v návaznosti na režimy tepelného zpracování.

## ANNOTATION OF BACHELOR THESIS

HAJNYŠ, Jiří. *Problems of Chemical Nickel Coating: Bachelor Thesis.* Ostrava: VŠB

– Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Technology, 2013, 58 p. Thesis head: Ševčíková, Xenie.

The bachelor thesis is focused on the preparation of recherche issue of chemical coating and evaluation of the current status of electroless nickel. Finishes nickel excretion of chemical processes are used mainly as a functional coating. Its characteristics increase the resistance and surface hardness of the base material. The practical part deals with the investigation of physical and mechanical properties (microhardness) in response to heat treatment chemical secreted Ni coating. For experimental investigations were used nickel plated samples with lower percentage (about 4-6) and higher percentage (about 8-10) phosphorus. Metallographic investigation was noticed change of microstructure and were documented on relate to the thermal regime.

## OBSAH

<b>OBSAH.....</b>	<b>7</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZNAČEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>9</b>
<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>10</b>
<b>2. CHEMICKÉ PROCESY VYLUČOVÁNÍ POVLAKŮ KOVŮ .....</b>	<b>11</b>
2.1.1 <i>Druhy chemických úprav povrchu .....</i>	<i>12</i>
2.1.2 <i>Stříbření .....</i>	<i>12</i>
2.1.3 <i>Fosfátování .....</i>	<i>13</i>
2.1.4 <i>Mědění .....</i>	<i>14</i>
2.1.5 <i>Niklování s nízkým obsahem fosforu (2 – 4 %).....</i>	<i>15</i>
2.1.6 <i>Niklování s vysokým obsahem fosforu (11 -13 %).....</i>	<i>16</i>
2.1.7 <i>Výhody a nevýhody chemického pokovení .....</i>	<i>17</i>
2.1.8 <i>Rozdělení kovových povlaků .....</i>	<i>17</i>
2.1.9 <i>Technologický postup chemického pokovení .....</i>	<i>18</i>
2.2 <b>ELEKTROCHEMICKÉ POKOVENÍ .....</b>	<b>18</b>
2.2.1 <i>Podstata galvanického procesu .....</i>	<i>19</i>
2.2.2 <i>Faradayovy zákony .....</i>	<i>19</i>
2.2.3 <i>Proudová hustota.....</i>	<i>20</i>
2.2.4 <i>Hloubková účinnost .....</i>	<i>21</i>
2.2.5 <i>Galvanické lázně.....</i>	<i>21</i>
2.2.6 <i>Technologický postup při galvanickém pokovování .....</i>	<i>22</i>
<b>3. ZÁKLADNÍ PRINCIPY CHEMICKÉHO NIKLOVÁNÍ.....</b>	<b>23</b>
3.1 <b>REDUKČNÍ ČINIDLA.....</b>	<b>23</b>
3.2 <b>CHEMICKÉ LÁZNĚ .....</b>	<b>24</b>
3.3 <b>CHEMICKÝ NIKL S NÍZKÝM KOEFICIENTEM TŘENÍ .....</b>	<b>27</b>
3.4 <b>CHEMICKÝ NIKL S VYSOKOU TVRDOSTÍ A OTĚRUVZDORNOSTÍ .....</b>	<b>27</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>29</b>
4.1 <b>VÝROBNÍ CHARAKTERISTIKY PROCESU .....</b>	<b>29</b>
4.2 <b>TECHNIKY EXPERIMENTÁLNÍHO ŠETŘENÍ.....</b>	<b>30</b>
4.2.1 <i>Technologický postup .....</i>	<i>31</i>
4.3 <b>METODY MĚŘENÍ - PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ:.....</b>	<b>32</b>

---

<b>5. POPIS A SPECIFIKACE ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ .....</b>	<b>33</b>
5.1 MAKROSKOPICKÉ ŠETŘENÍ.....	34
Vzorek č. 4.....	35
Vzorek č. 5.....	35
Vzorek č. 6.....	36
5.2 MIKROSKOPICKÉ HODNOCENÍ TLOUŠŤKY A PŘILNAVOSTI.....	37
Vzorek č. 4.....	40
Vzorek č. 5.....	41
Vzorek č. 6.....	42
5.3 MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI NI POVLAKŮ .....	43
Vzorek č. 1.....	43
Vzorek č. 2.....	44
Vzorek č. 3.....	45
Vzorek č. 4.....	46
Vzorek č. 5.....	47
Vzorek č. 6.....	48
5.3.1 Vliv tepelného zpracování na charakteristické vlastnosti Ni povlaků ..	49
5.4 FOTODOKUMENTACE: .....	51
<b>6. ZÁVĚR .....</b>	<b>54</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>56</b>



## Seznam použitých značek a symbolů

Označení	Popis	Jednotka
ABS plast	termoplastický kopolymer	
Ae	konstanta úměrnosti	$[\text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
Ag	stříbro	
Al	hliník	
Au	zlato	
Cu	měď	
CuSO <sub>4</sub>	síran mědnatý	
F	faradayova konstanta	$[\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	anion hydrogenfosforitanový	
I	intenzita proudu	[A]
M	molární hmotnost kovu	$[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$
m	množství vyloučeného kovu	[g]
Na	sodík	
NaOH	hydroxid sodný	
Ni	nikl	
NiP	nikl fosfor	
n	množství kovového kationtu	
P	fosfor	
Pufr	sůl slabé kyseliny	
r	proudový výtěžek	[%]
Sn	cín	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	anion síranový	

## **1. ÚVOD**

První poznatky vztažené k technologii pokovování jsou takové, že se používala po stovky let, aby pomáhala posílit kov proti korozi a opotřebením, ale využívala se i pro estetický vzhled kovu. Vznikly teorie, že už staří mezopotámci se snažili využít citrónovou šťávu a sůl jako lázeň, do ní položit kov a sledovali účinky [3]. Ovšem počátky novodobého chemického niklování se datují do druhé poloviny 19. století, kdy první patent byl zaregistrován v roce 1916. Rozšíření do průmyslu však přišlo až v roce 1946 [4].

Význam studia povrchu kovů jako vědní disciplíny se v posledních letech značně zvyšuje. Hlavními faktory rozvoje v oblasti praktických aplikací se stává proměnlivost a vývoj přístrojové techniky v návaznosti na změny a požadavky korozně ochranné, vzhledové, funkční a kvalitativní.

Inovace, které jsou v dané oblasti aplikovány, se stávají přínosem zejména v navýšení výrobní kapacity, produktivity procesu a kvality povlaků. Požadované změny fyzikálních a mechanických vlastností povrchů pak mohou ovlivnit chování strojírenských součástí v rámci funkčního systému. Hlavními hledisky se stává oblast tribologie, životnost a vhodnost aplikace povlaků pro stanovené technologické parametry součástí. Technický rozvoj je tak usměrněnou reflexí na dosažení řady změn povrchových vlastností součástí, jimiž lze na povrchu součástí nanášet vrstvy anorganických látek, kovů, a regulovat tak jejich fyzikálně – mechanickou odolnost.

Chemické pokovování (bezproudé) je v podstatě vylučování povlaku bez přívodu elektrického proudu. Principiálně se jedná o elektrochemický proces, při kterém se využívá proud, který se tvoří přímo v lázni vlivem rozdílného potenciálu základního kovu a roztokem soli vylučovaného kovu. To ve výsledku znamená, vylučování ušlechtilějšího kovu na povrch kovu méně ušlechtilého nebo vyredukováním ušlechtilějšího kovu z jeho soli roztoku příslušným redukčním činidlem [1]. Kovové povlaky lze chemicky vytvářet z cínu, mědi, niklu, zinku, chromu, stříbra a zlata [2].

## 2. Chemické procesy vylučování povlaků kovů

V současnosti se používá základních pěti způsobů chemického vylučování povlaků.

- 1) Ponor – do pokovovacích roztoků prováděný buď za studena, nebo za tepla. Ponor trvá velmi krátkou dobu, v řádu několika vteřin při delším setrvávání v roztoku vznikají hrubší, málo přilnavé vrstvy.
- 2) Vyvařování – neboli ponorem do více pokovovacích roztoků, které jsou ohřívány na teplotu varu. Tyto lázně pracují naopak pomalu, získáme tím dobře přilnavé tenké vrstvy.
- 3) Kontakt – pokovovaný základní kov je vodivě spojen s elektronegativním materiálem (hliník, zinek). Kontaktní kov se rozpustí a ušlechtlejší kov je z roztoku vytěsněn. Následně se usadí na ponořeném pokovovaném předmětu. Po dokončení se klade důraz na to, aby se kontaktní kov důkladně očistil. Pokovování kontaktem se používá pro kovy, které se nepříliš dobře pokovují jinými způsoby. Dosahuje se tlustších vrstev.
- 4) Potírání – používá se většinou pro velké předměty. Na požadovaný kov se roztok natírá společně s práškem kontaktního kovu a po dokončení se omývá.
- 5) Redukce – přidáním redukčních chemikálií vylučujeme z roztoků jeho solí rozpouštěný kov, který se usazuje na pokovovaném materiálu, dochází tak k jeho materiálové redukci. Tyto povlaky mají dobrou přilnavost a tloušťka vyloučené vrstvy je přímo závislá na době vylučování [1,2].

### **2.1.1 Druhy chemických úprav povrchu**

Nejrozšířenější způsoby chemického povlakování jsou na bázi Cu, Ni, Ag, Sn, Au a oxidické konverzní vrstvy. Vyloučený povlak je rovnoměrný, stejnoměrných tloušťek na celém pokovovaném povrchu i u velmi tvarově členitých předmětů.

### **2.1.2 Stříbření**

Chemické stříbření slouží k vytvoření elektricky vodivé vrstvy na nevodivém podkladu. Podkladem bývá nejčastěji sklo, ABS plasty, pěny apod. Chemicky nanesená vrstva stříbra může sloužit jako mezivrstva pro následné technické využití například pro aktivaci pěny sloužící k vychytávání drahých kovů z chemických lázní. Jiné využití slouží jako pokovování lesklých ploch skla a optických hranolů, kde může chemicky vyloučená vrstva sloužit jako finální úprava, uplatnění stříbření se ale také nachází při výrobě dekorativních předmětů a šperků. Mezi požadované vlastnosti povrchu patří dobrá adheze pro příjem následných vrstev, vysoká odrazivost (lesk, dekorativní vrstva na skle) a dobrá základní vrstva pro další aplikaci. Tloušťka nanášené vrstvy se pohybuje kolem 0,5 – 3  $\mu\text{m}$  [11].



Obr. 1 Dekorativní aplikace chemického stříbření [11]

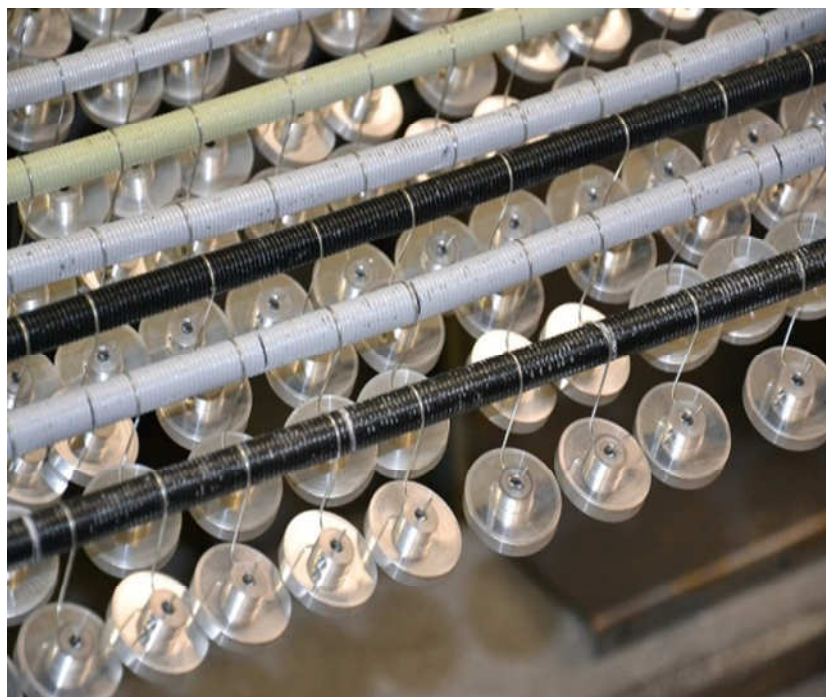
### **2.1.3 Fosfátování**

Fosfátování je jedním z nejrozšířenějších způsobů chemické úpravy. Při procesu fosfátování se na povrchu vytvářejí nerozpustné krystalické terciální fosforečnany zinku, železa, vápníku a manganu. Podstatou je přeměna rozpustného dihydrogenfosforečnanu na nerozpustný hydrogenfosforečnan a fosforečnan příslušného kovu, který vzniká vlivem reakce kovového povrchu s fosfatizačním roztokem.

Původní typy fosfatizačních lázní pracují při teplotě 90 – 98°C s expoziční dobou 20 – 30 min. Urychlení procesu je možné použitím tzv. urychlovačů, které jsou již dnes součástí moderních fosfatizačních lázní. Mezi urychlovače řadíme dusičnany, dusitany, chlornany apod., mají příznivý vliv na snížení pracovní teploty. Dosahuje se snížení teplot na 50 – 60 °C a zkracuje se expoziční doba na 5 – 10 min.

Fosfátové vrstvy vytváří dobrou antikoroziční vrstvu (i proti mořské vodě), platí pravidlo, že čím větší vrstva je nanесena, tím větší ochrana. Mechanická pevnost vrstev je malá, vrstva je měkká a nesmí být poškozena. Fosfátová vrstva je také vždy pórovitá, přestože vypadá celistvě. Má šedou až černou barvu. Důležitou vlastností pevně lpících fosfátových vrstev je jejich schopnost vázat na sebe některé organické látky, tím získají ochranu. Fosfátová vrstva před lakováním zlepšuje přilnavost nátěrové hmoty k povrchu kovu a zabraňuje podrezivění nátěrů. Povlaky jsou elektricky nevodivé, a proto snižují velikost korozního proudu. Dalším využitím je použití fosfátování za účelem zlepšení záběhu strojních součástí, zkracuje dobu záběhu a zmenšuje opotřebení a hlučnost stroje.

Fosfátování se neprovádí jen u oceli nebo zinku. Nově vyvinuté fosfatizační přípravky se používají i pro úpravu dalších barevných kovů pro zvýšení korozní odolnosti a hlavně zlepšení přilnavosti nátěrů organických hmot. Je tedy možné tímto způsobem upravovat materiály na bázi hliníku a jeho slitiny [12].



Obr. 2 Železitě fosfátování, předúprava povrchu pro lakování [13]

#### 2.1.4 Mědění

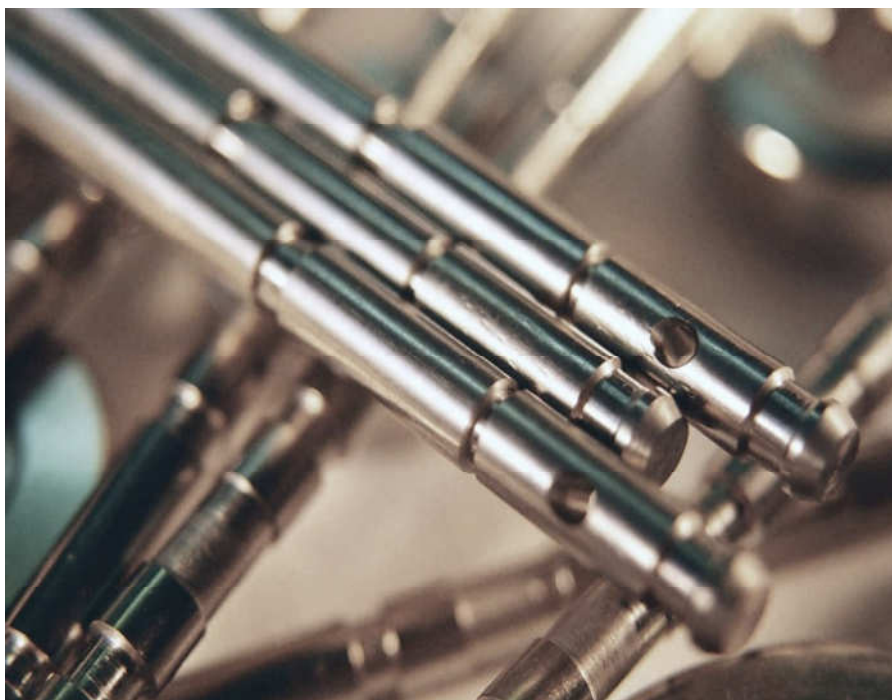
Chemické mědění je nejdůležitější způsob chemického pokovení na bázi výměnné reakce. Nejjednodušší a nejznámější je způsob mědění oceli ponořením do roztoku síranu měďnatého  $\text{CuSO}_4$  (modrá skalice). Použití měděných vrstev je např. při úpravě drátů před tažením za studena, při lisování plechů a pro hromadné úpravy drobných součástek, při mědění mincí, měděné vrstvy jsou měkké. Chemicky pomědit lze i Al, vyžaduje to však pečlivou přípravu (horší přilnavost vlivem oxidického povlaku). Povlaky se používají převážně jako mezivrstva při ochranném nebo dekorativním pokovování [12].



Obr. 3 Aplikace chemického povlakování Cu [14]

#### 2.1.5 Niklování s nízkým obsahem fosforu (2 – 4 %)

Je to řízený proces vylučování slitinové vrstvy niklu a fosforu na pevný substrát, nejčastěji kovové, ale i nevodivé materiály. K redukci  $\text{Ni}^{2+}$  iontů dochází za určitých podmínek (pH, teplota), na základě rozdílu přirozených potenciálů a přidaného chemického redukovačla v lázni. Dochází k vytváření homogenních, jemně strukturovaných Ni vrstev. U galvanického procesu je problém s rovnoměrným pokovením. Díky nízkému obsahu P je dosaženo vyššího obsahu čistého niklu (95 – 98 %) a tím zůstávají zachovány původní vlastnosti. Tvrdost je také zvýšená o 35 – 40 % než v lázních se středním obsahem P. Tvrdost vyloučené vrstvy po vykovení z lázně dosahuje zhruba 700 HV, to znamená, že není potřeba dodatečného tepelného vytvrzování. Mezi další vlastnosti povrchu patří minimální pórovitost (dostatečná korozní odolnost), vysoká odolnost vůči opotřebení a nízký koeficient tření. Tloušťka vrstvy je 5 -50  $\mu\text{m}$ . Největší uplatnění je logicky ve strojírenství (hřídele, válce, ložiska atd.), ale i třeba ve vojenském a leteckém průmyslu, automobilovém průmyslu, nedoporučuje se však, ale pro potravinářský průmysl, jelikož Ni je slabě toxický [11].



Obr. 4 Chemický nikl s nízkým obsahem fosforu [11]

#### 2.1.6 Niklování s vysokým obsahem fosforu (11 -13 %)

Chemické niklování s vysokým obsahem fosforu je určeno především k získání vysoce korozně odolných NiP vrstev se zvýšenou tažností. Zůstávají zachovány přednosti niklování, což jsou homogenita, rovnoměrné nanášení, zvýšená tvrdost, nízký frikční koeficient a odolnost vůči opotřebení. Při tloušťce vrstvy 25  $\mu\text{m}$  dosahuje korozní odolnost v neutrální solné mlze více jak 1 000 hodin. Z toho je zřejmé, že odolnost takto připravených amorfních vrstev NiP převyšuje korozní odolnost běžného chemického niklování s krystalickým uspořádáním. Přestože se jedná o docela novou technologii je ve Světě i v Evropě široce rozšířen. Tloušťka vrstvy se jako u niklování s nízkým obsahem P pohybuje v rozmezí 5 – 50  $\mu\text{m}$  [11].





Obr. 5 Chemický nikl s vysokým obsahem fosforu [11]

### 2.1.7 Výhody a nevýhody chemického pokovení

Nespornou výhodou bezproudého pokovení je to, že není potřeba složité zařízení a práce s ním je relativně jednoduchá. Další výhodou a předností je neomezená hloubková účinnost lázně. Toho se využije zejména při členitých tvarech a u předmětů s dutinami. Naopak nevýhodou je to, že se dosahuje docela malých tloušťek povlaků ve stejném čase v porovnání s galvanickým pokovováním. Nevýhodou také může být to, že při provozu pokovovací lázně dochází k vyčerpání roztoku a proto je nezbytné lázeň po určitém čase obnovit. Tohle může být obtížné zejména u velkých van [2].

### 2.1.8 Rozdělení kovových povlaků

Mimo chemického (bezproudého) pokovování existuje řada dalších metod vytváření kovových povlaků a vrstev. Jen pro názornost je vyjmenuji, ale podrobněji se jimi zabývat nebudu.

- Elektrochemicky (galvanicky)
- Chemicky (bezproudě)

- Žárovým stříkáním kovů (metalizací)
- Ponorem v roztavených kovech
- Termodifúzně
- Kondenzací ve vakuu
- Mechanicky (naválcováním, tlakem)

### **2.1.9 Technologický postup chemického pokovení**

Operace před zahájením:

- Odmaštění v organických rozpouštědlech
- Oplach
- Odmaštění elektrolytické alkalické
- Oplach
- Dekapování
- Oplach

Vlastní pokovení:

- Niklování
- Oplach
- Osušení

Dokončovací operace:

- Tepelné zpracování (žíhání) ke zvýšení korozivzdornosti a tvrdosti
- Konzervace (v silikonovém oleji), ke zvýšení korozivzdornosti [5]

## **2.2 Elektrochemické pokovení**

Vedle chemického pokovení je velmi rozšířeno galvanické pokovení. V rámci možností bude doplněno srovnání chemického pokovení niklem a galvanického pokovení niklem. Následující kapitoly budou charakterizovat základní elektrochemické principy elektrochemického povlakování.

## 2.2.1 Podstata galvanického procesu

Základem je elektrolýza vodných roztoků kovových solí. Děj probíhá při působení stejnosměrného elektrického napětí na roztoky prostřednictvím dvou elektrod. Na záporné elektrodě (katodě), což je zboží, dochází k redukci kationtů a zakotvení na kovovém povrchu tzv. elektrokrystalizaci. Materiál elektrody má četné poruchy krystalové mřížky – dislokace, mají velký význam pro vznik krystalizačních center. Tvorba krystalizačních zárodků a jejich rozmístění na povrchu jsou závislé na jeho kvalitě (na vyleštěném povrchu vzniká jemnější struktura kovového povlaku), nejvíce však, ale závisí na proudové hustotě, koncentraci kovových iontů v elektrolytě, viskozitě a přítomnosti komplexotvorných solí. Opačně nabitá elektroda (anoda) se během procesu rozpouští a doplňuje úbytek kovu z roztoku. Během procesu dochází na anodě k oxidaci atomů na kationty. K nejintenzivnějšímu rozpadu dochází na hranicích krystalových zrn, ty se uvolňují a v roztoku tvoří kal [1, 5].

## 2.2.2 Faradayovy zákony

Jako první se zabýval elektrolýzou pan Faraday, když rozkládal vodní roztoky elektrickým proudem, zjistil, že při elektrolýze platí vztahy mezi množstvím elektrického proudu prošlého roztokem a mezi množstvím přeměněné látky. Zaznamenal, že k vyloučení 1 gramekvivalentu je zapotřebí 96 487 Coulombů, toto množství se nazývá 1 Faraday.

První Faradayův zákon: Množství vyloučeného kovu je přímo úměrné elektrickému množství – intenzitě proudu a doby.

$$m = A_e \cdot I \cdot t \quad (1)$$

$m$  = množství vyloučeného kovu [g]

$I$  = intenzita proudu [A]

$t$  = čas [s]

$A_e$  = konstanta úměrnosti (elektrochemický ekvivalent) [ $\text{g} \cdot \text{A}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

Na obou elektrodách, kromě hlavních elektrochemických reakcí probíhají ještě vedlejší reakce, ty způsobují, že dodaný elektrický proud není úplně spotřebován na vyloučení a rozpuštění kovu. Proudový výtěžek  $r$  (katodický nebo anodický) se vypočítá podle vzorce (výsledek je v procentech):

$$r_{kat.(anod.)} = \frac{m_{skut.}}{m_{teor.}} \cdot 100 \quad (2)$$

$m_{skut.}$  = množství reálně vyloučeného nebo rozpuštěného kovu

$m_{teor.}$  = množství kovu vypočítané z Faradayova zákona

Druhý Faradayův zákon: Množství látek, vyloučených na elektrodách stejným elektrickým množstvím, jsou přímo úměrná jejich chemickým ekvivalentům. Chemický ekvivalent, vyjádřený v gramech se nazývá gramekvivalent. Elektrochemický ekvivalent se vypočítá podle následující rovnice [2, 6]:

$$A_e = \frac{M}{n \cdot F} \quad (3)$$

$M$  = molární hmotnost kovu [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$n$  = mocenství kovového kationtu v lázni

$F$  = Faradayova konstanta  $96\,487 \text{ [C} \cdot \text{mol}^{-1}]$

### 2.2.3 Proudová hustota

Je parametrem zásadního významu pro elektrochemické pokovování. Proudová katodická hustota je vlastně podíl pokovovacího proudu a plochy zboží. Ideální je pracovat při co nejvyšší proudové hustotě a nejkratších pracovních časech. Kvalitní povlaky lze dosáhnout, pokud není překročena horní a spodní hranice galvanické lázně. Při horní limitní proudové hustotě převyšuje rychlost vylučování kovu rychlost jeho přísunu ke katodě. Při tomto procesu dochází k rychlému vylučování vodíku

a vznikají houbovitě povlaky. Naopak při spodní hranici je rychlost vylučování příliš pomalá, to znamená, že ustává vylučování. Každá lázeň má určeny optimální proudové hustoty.

Proudová anodická hustota je podílem pokovovacího proudu a plochy anod. Pokud dojde k překročení limitní hustoty, na anodách dochází k chemickým změnám a následuje zablokování jejich činnosti. Na povrchu se vytvoří pasivní vrstvy a místo rozpouštění kovu se vylučuje kyslík. Optimální hodnoty anodické proudové hustoty jsou také určeny [5].

#### **2.2.4 Hloubková účinnost**

Hloubková účinnost je stejně důležitá jako proudová hustota. Udává rozložení tloušťky povlaku na povrchu předmětu v závislosti na rozložení elektrického pole. Na stanovení se běžně používá metoda Haring – Blum (vanička s nesymetricky uloženými katodami). Hloubková účinnost je vyšší u lázní, kde vylučování probíhá s vysokým přepětím. Lázně s dobrou hloubkovou účinností se používají u tvarově složitějšího zboží, protože pro rovnoměrně rozložení není zapotřebí zbytečně silných povlaků [5].

#### **2.2.5 Galvanické lázně**

Galvanicky pokovené zboží musí splňovat celou řadu požadavků. Například musí povlak dosahovat vysokých a stabilních hodnot mechanických vlastností, přilnavosti, vyrovnávací schopnosti, lesku, minimálního výskytu množství pórů, hloubkovou účinnost, krycí schopnost a další.

Výrazným způsobem ovlivňuje tyto vlastnosti složení a kvalita galvanické lázně. Ta obsahuje nositele kovu, což je sůl vylučovaného kovu. Vodivost roztoku se zvýší přidáním vodící soli, která sníží elektrický odpor vlastního roztoku a zamezí nežádoucí spotřebě elektrické energie. Takzvaný pufr (sůl slabé kyseliny) zase změní pH v katodovém prostoru u lázní, kde se silně vylučuje vodík.

Inhibitory, organické látky, jsou součástí leskutvorných přísad. Pro každou lázeň jsou leskutvorné přísady specifických vlastností, nositeli lesku, vyrovnávacích

vlastností a složení. Jejich aplikace do lázně se projeví zvýšením počtu krystalizačních center, zabrání narůstání krystalů v kolmém směru, ovlivní vnitřní pnutí, zvýší hloubkovou účinnost a krycí schopnost lázně, zvýší proudovou účinnost lázně [5].

### **2.2.6 Technologický postup při galvanickém pokovování**

Galvanické pokovování je ze všech povrchových úprav nejnáročnější na předúpravu zboží. Přestup kovového iontu z roztoku na povrch katody a jeho zpětné začlenění do krystalické mřížky požaduje dokonalý styk [5].

Operace před zahájením:

- Odmaštění v organických rozpouštědlech
- Chemické odmaštění v alkalických přípravcích
- Oplach
- Elektrolytické odmaštění, anodické, katodické
- Oplach
- Moření
- Oplach
- Dekapování
- Oplach

Vlastní pokovení:

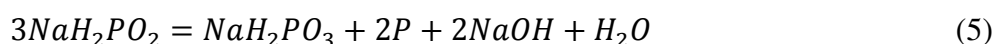
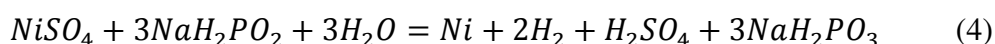
- Pokovení
- Vyjasnění
- Pasivace
- Utěsnění

Dokončovací operace:

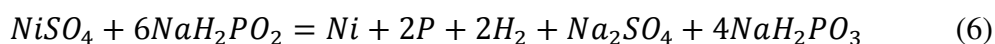
- Sušení
- Svěšování
- Třídění
- Výstupní kontrola
- Vystavení průvodní dokumentace

### 3. Základní principy chemického niklování

Základní princip bezproudého niklování je na úrovni katalytická redukce, kde redukční činidlo je přímou součástí lázně. Funkci katalyzátoru plní povrch pokovované součástky, v pozdějším stádiu procesu prvotně vyloučená vrstvička niklu. Vylučování niklu je v tomto pozdějším stádiu mnohem rychlejší než na začátku [2]. Princip chemického niklování lze vyjádřit pomoví chemických rovnic (4 – 5).



Obě tyto rovnice lze shrnout do níže uvedeného tvaru:



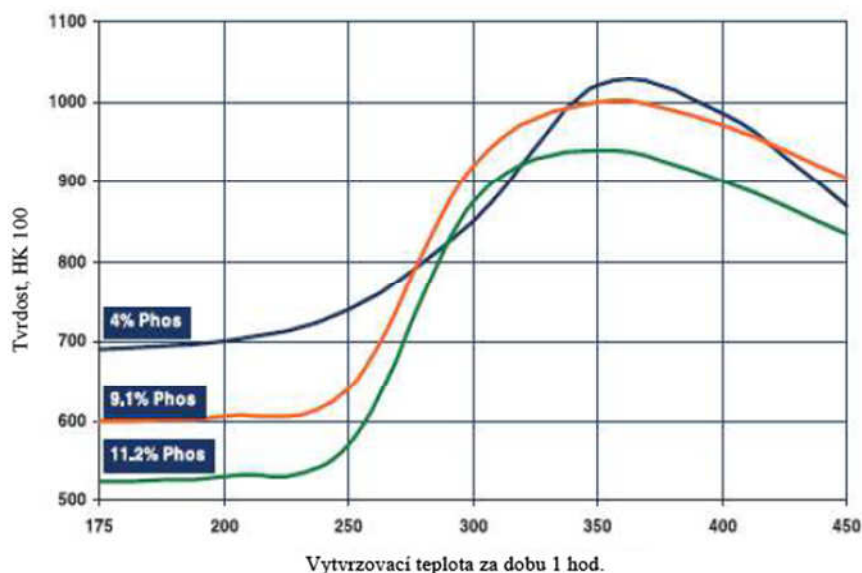
#### 3.1 Redukční činidla

Průmyslově používané lázně (komerční) pro chemické vylučování niklu jsou složitější a obsahují mimo složky zabezpečující přísun niklu a redukčního činidla, celou řadu pro provoz nezbytných přísad jako jsou:

- komplexační činidla
- katalyzátor
- stabilizátor
- pufrační složku
- regulátor pH
- smáčedla

Hlavní redukční činidla jsou, borohydrid sodný, dimethylaminoboran nebo hydrazin. Niklový povlak není vylučován jako čistý nikl, ale ve formě binární, ternární nebo kvartérní slitiny. Jedná se o slitiny NiP, NiB, NiPCo, NiPW, NiPCuSn, NiPCoMn atd. Avšak nejrozšířenější a technicky nejpoužívanější slitinou je binární slitina NiP, která tvoří okolo 70 až 80% všech chemicky vyloučených povlaků niklu. Na následné mechanické a chemické vlastnosti vyloučeného povlaku má podstatný vliv obsah

fosforu. Můžeme následně povlaky ještě tepelně upravit a zvýšit jejich tvrdost z 500 až 750 HV na 850 až 1100 HV. Tato tvrdost je už na úrovni funkčního chromového povlaku.



Obr. 6 Závislost mikrotvrdosti povlaků NiP s různým obsahem fosforu na vytvrzovací teplotě [4]

### 3.2 Chemické lázně

Bohužel životnost chemických niklovacích lázní není nekonečná, jejich regenerace a potřeby výměny je značně nákladná a souvisí s vysokou citlivostí na nestabilitu procesu. Po vykojení 1 MTO, tj 6 g Ni, při koncentraci niklu v lázni 6 g/l lázně, se následovně zvýší koncentrace balastních složek v lázni:

Tab. 1 Koncentrace složek

Na <sup>+</sup>	Procesní navýšení koncentrace	7,0 g/l
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Procesní navýšení koncentrace	9,6 g/l
HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Procesní navýšení koncentrace	24,0 g/l

Po obrátce 8 – 12 MTO, při vylučování povlaku NiP, se zvýší hustota pracovního roztoku na 1,16 až 1,24 g/cm<sup>3</sup> při 20°C, koncentrace síranu a fosforitanu



dosáhne 250 až 340 g/l a zpomalí se rychlost vylučování na 5 - 8  $\mu$ /hod při tomto stavu se začne měnit tlakové napětí na napětí tahové. Když nastane tento stav nejvhodnější je zastavit provoz a lázeň vyměnit. Díky tomu celý proces stojí spoustu provozních nákladů, někteří výrobci hledali alternativní řešení. Správným směrem může být změna nosného aniontu niklové soli a ve smyslu náhrady používaného síranu např. fosforanem, octanem apod. Dostupnost a cena alternativních solí je zatím protiargumentem realizace nasazení do běžného provozu.

Systémové řešení regenerace lázní chemického niklování ukázal rozvoj průmyslové aplikace membránových metod. Pomocí elektrodialýzy s použitím speciálních anionselektivních membrán, monoanionselektivních a monokationselektivních membrán zregenerovat chemické niklovací lázně takzvané nové generace a tím dosáhnout věčné výdrže lázně. Regenerace probíhá kontinuálně. Tento stav ovšem vyžaduje řadu podmínek a faktorů. Zařízení je vyráběno v různých odstupňovaných velikostech, podle literárních údajů je pro použití této technologie nutná spotřeba niklu min. 0,5 kg Ni/hod. Náklady na provoz nejmenšího průmyslově vyráběného zařízení je cca 0,8 až 1 mil korun za rok.

I přes svoje náklady bylo v roce 2010 v evropských zemích v provozu 10 těchto zařízení. V dnešní době se odhaduje, že u některých lázní bylo dosaženo více jak 4000 MTO.

Chemické vylučování (autokatalytické) povlaků slitin NiP se dělí na další kategorie:

- NiP čisté povlaky (pouze NiP)
- NiP – disperzní povlaky
- NiP – legované povlaky

V kategorie NiP – disperzní povlaky jsou povlaky obsahující matici NiP o různém obsahu fosforu a v ní rozptýlené částice, které velkou částí mění vlastnosti vyloučeného povlaku. Podle druhu disperzních částic se dělí na:

- „tvrdé“ částice
- „suché, mazací“ částice

Do skupiny tvrdé částice řadíme např. karbidy ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ), nitridy ( $\text{TiN}$ ,  $\text{cBN}$ ), oxidy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), diamant. Tyto povlaky mají vysokou odolnost proti otěru, brusné schopnosti, vysokou tvrdost apod. Do druhé skupiny patří grafit, teflon (PTFE), molybdensulfid nebo hexagonální nitrid boru ( $\text{BN}_{\text{hex}}$ ). Tyto povlaky se používají tam, kde jsou vyžadovány nízké frikční koeficienty a nahrazují klasické mazací prostředky. Směrodatným faktorem těchto povlakových systémů je rovnoměrnost rozptýlení dispergovaných částic v matrici NiP. U fyzicky lehkých částic, například u částice PTFE, je s úspěchem využíváno neionogenních tenzidů a není nutné intenzivní míchání lázně. U těžších částic, zahrnujících prakticky všechny „tvrdé“ částice, je vyžadováno intenzivní míchání a dokonalá homogenizace lázně. Míchání může být mechanické pomocí rotujícího míchadla, míchání vzduchem, nebo intenzivním prouděním lázně pomocí čerpadla. V reálném provozu jsou konstrukčně složitější. V mnoha případech je pohyb lázně ještě kombinován s pohybem či otáčením pokovovaného předmětu.

Tab. 2 Závislost frikčního koeficientu na druhu povrchové úpravy

Druh povrchové úpravy	Frikční koeficient
„Suchý“ film lubrifikantu	0,05
Povlak NiP + PTFE	0,1
Povlak funkčního chromu	0,2
Povlak NiP s obsahem P > 10,5%	0,3
Povlak elektrolytického niklu	0,5
Nitridovaný povrch	0,6

Kategorie NiP - legované povlaky jsou vylučovány povlaky, např.  $\text{NiP} + \text{Fe}$ ,  $\text{NiP} + \text{Mo}$ ,  $\text{NiP} + \text{W}$ ,  $\text{NiP} + \text{Zn}$ ,  $\text{NiP} + \text{Co}$  nebo kvartérní povlaky např.  $\text{NiP} + \text{Co} + \text{Mn}$ ,  $\text{NiP} + \text{Cu} + \text{B}$ ,  $\text{NiP} + \text{Cu} + \text{PTFE}$ ,  $\text{NiP} + \text{Cu} + \text{Sn}$ . Vylučování těchto povlaků je mnohem složitější.

Ukázalo se, že během posledních 10 let jsou potřeby chemického niklu, stále vyšší a meziroční nárůst objemu chemického niklování se za toto období pohybuje v rozmezí 4 – 6 %. Nové směrnice EU v oblasti životního prostředí a vyšší požadavky na technologii chemického niklování, zákaz i stopového použití stabilizujících a leskutvorných přísad obsahujících olovo (Pb), rtuť (Hg) a kadmium (Cd), nastartovaly potřebu nových, progresivních a vysoce stabilních niklovacích lázní. Firmě ATOTECH se již podařilo vyvinout chemické niklovací lázně nové generace, splňující tyto potřeby. Novinkou je také lázeň, umožňující získání sytě černých niklových povlaků.

### **3.3 Chemický nikl s nízkým koeficientem tření**

Nejspíše nejpopulárnější je povlak chemický nikl-teflon. Teflon (PTFE) je chemicky inertní polymer s extrémně nízkým koeficientem tření. Jak už jsem psal, výsledná povrchová úprava má vynikající mechanicko-fyzikální vlastnosti jako je tvrdost a otěruvzdornost. V průmyslu se toho využívá u namáhaných součástí na tření, například u motorů, pump, vstřikovacích zařízení, spojovací materiál, pístnice, pístní kroužky, konektory a součástky, u kterých není možno použít mazadlo (elektronika). Obsah teflonu nepřevyší 30 %, přičemž velikost zabudovaných částic je 0,3 – 0,5  $\mu\text{m}$ . Klesnutí koeficientu tření dosáhneme zvýšením množství zabudovaného PTFE. Korozní odolnost ocelových dílců bez vytvrzení je zhruba 90-100 hod. Při vytvrzení se na povrchu vytvoří film hydrofobního PTFE, který má vlastnost ještě zvýšit korozní odolnost. Kvůli teplotní nerovnováznosti PTFE není vhodný pro vysokoteplotní aplikace [7].

### **3.4 Chemický nikl s vysokou tvrdostí a otěruvzdorností**

Otěruvzdornost můžeme charakterizovat, jako schopnost materiálu odolávat opotřebení, které je zapříčiněno fyzikálně - mechanickou, případně fyzikálně - chemickou interakcí mající vliv na změnu povrchu materiálu funkčním působením styčných ploch povrchů, nebo povrchů a média. Dochází k úbytku nebo přemístění částic hmoty mechanickým působením. Je charakterizováno velikostí zatížení a typem

vzájemného pohybu, který vede k adhezivnímu, abrazivnímu či únavovému mechanismu opotřebení

Do této kategorie můžeme zařadit kompozity s karbidem křemíku (SiC) a syntetickým diamantem (CDC povlaky). Využití v průmyslu je například na ventily, formy, pily a další řezné nástroje. Mechanicko-fyzikální vlastnosti ovlivňuje množství a velikost částic v metalické vrstvě, způsob vytvrzení a následná povrchová úprava. Nejen že je diamant nejtvrdší známá látka, ale další výhodou je chemická odolnost, nízký koeficient tření a tepelná roztažnost. V běžné praxi se nepoužívají přírodní diamanty, ale diamanty vytvořené synteticky. Velikost krystalků se pohybuje v rozmezí 1 - 10  $\mu\text{m}$ . Při výrobě řezných nástrojů se používají kompozity s velkým zrnem. Karbid křemíku je možná ekonomická alternativa povlaku s diamantem. Obsah SiC a P ve vzniklém povlaku lze regulovat. Pokovené tloušťky vrstev se pohybují v rozmezí 10 - 100  $\mu\text{m}$  [7].

Tab. 3 Porovnání indexu otěruvzdornosti

Zkoušený vzorek	Taberův index otěruvzdornosti (nižší hodnota = lepší otěruvzdornost)
Chemický nikl – diamant	0,0115
Chemický nikl s karbidem křemíku	0,02
Tvrdochrom	0,0469
Nástrojářská ocel – vytvrzená	0,1281

Povlak spolu se základním materiálem může být namáhán vnějšími mechanickými silami, napětím, teplotními změnami i okolním prostředím. Ke změně funkce povlaků může dojít vznikem trhlin, odloupenutím povlaku nebo jeho části nebo otěrem. Vnější síly vytvářejí elastické a plastické deformace v obou složkách. Překročením mezních podmínek mohou v povlaku vznikat trhliny šířící se povlakem ve směru kolmém k povrchu základního materiálu, nebo ve směru plošného spojení (sítí) se základním materiálem.

## 4. Experimentální část

### 4.1 Výrobní charakteristiky procesu

Vzhledem k ekonomické náročnosti a s ohledem na výrobní sortiment provozovatele, který neumožňoval destruktivní odběr vzorků, byly k experimentální činnosti připraveny referenční vzorky. Referenční vzorky byly povlakovány současně se zbožím (součástmi), a následně použity pro aplikaci experimentálních metodik, základní charakteristika.



Obr. 7 Chemické niklování, finální produkt

Na základě požadovaného hodnocení praktických aplikací a poznatků v oblasti chemického vylučování niklových povlaků a výsledků dílčího šetření u provozovatele povrchových úprav byly realizovány zkoušky mechanických vlastností Ni povlaků, vyloučených za optimálních parametrů aktuálně provozované technologie procesu chemického niklování.

Metalografická šetření sortimentu, nelze provádět destruktivní zkoušení z důvodu ekonomických, proces kontroly u provozovatele končí operací kontrola povlaku procesní.

#### 4.2 Techniky experimentálního šetření

Hodnocení mechanických vlastností chemicky vyloučeného Ni povlaku bylo provedeno na referenčních vzorcích dodaných provozovatelem. Vzorky plechu válcovaného za studena 11 325 o rozměrech 2x40x100 mm byly celoplošně pokoveny funkční Ni vrstvou metodou chemického niklování.

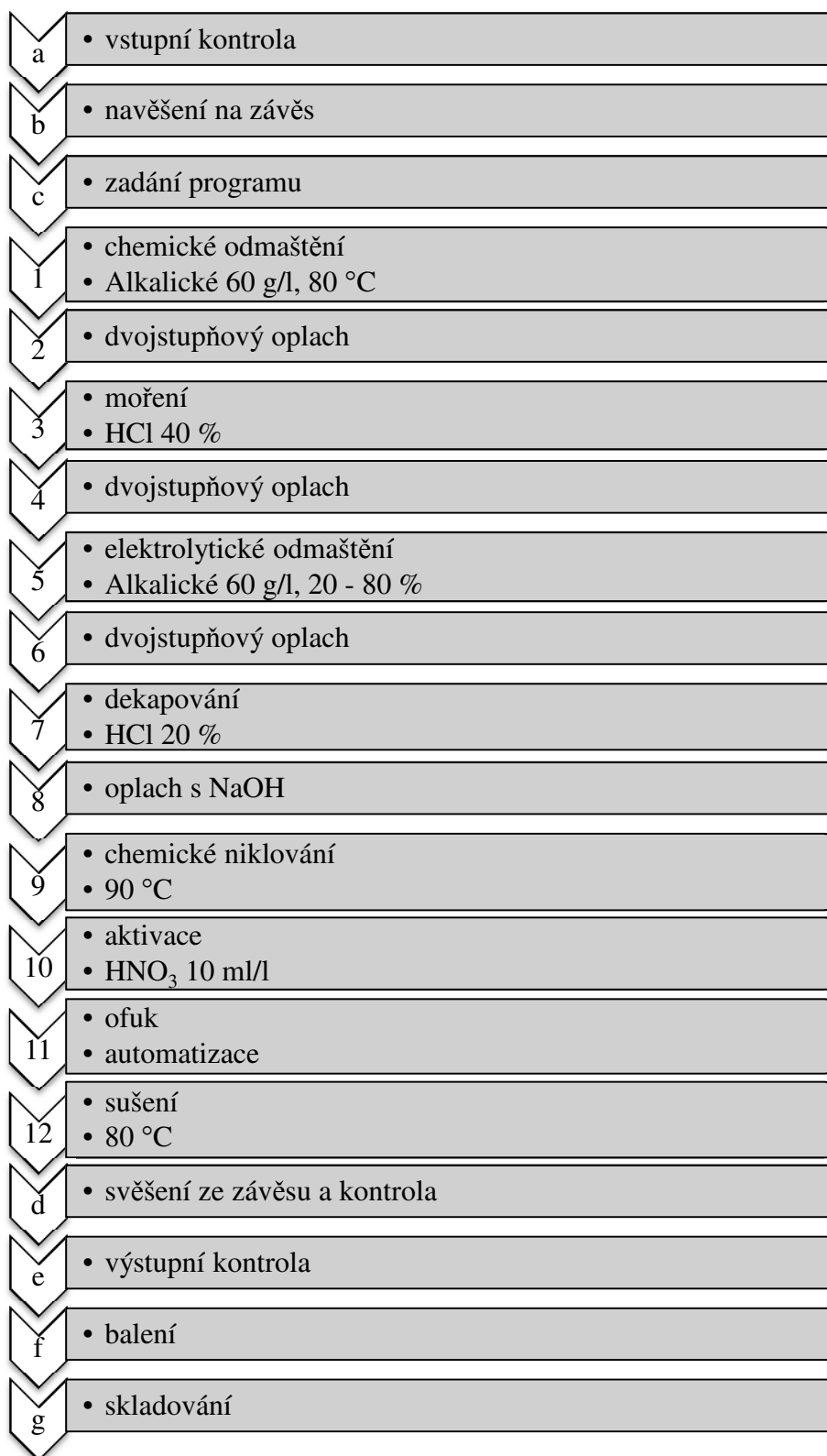
Experimentální šetření bylo provedeno srovnáním vlastností povlaků v dodaném stavu po celkové stabilizaci mikrostruktury, ke které dochází po 8 hodinách od vyloučení vrstvy. Následně byly šetřeny mikrostrukturní změny vlastností po teplotní expozici, která byla provedena v intervalech před stabilizací a také pro potvrzení předpokladu neměnnosti po 48 hodinách od vyloučení Ni vrstvy.

Tab. 4 Parametry procesu vylučování Ni povlaku

Teplota vylučování	pH	Fosfornany	Nikl
90°C	4,9	38 g/l	5,6 g/l

Povlaky chemického niklu byly vyloučeny z lázní s vysokým obsahem fosforu. Lázněmi daného složení v současné době disponuje provozovatel, Fa. CNS – Galvanika, která umožnila přípravu referenčních vzorků pro potřeby experimentálních šetření. V rámci aplikace šetření fyzikálně mechanických vlastností Ni povlaků a pro potřeby srovnání byly dodány rovněž vzorky povlakované v lázni s nízkým obsahem fosforu. Teplotní režimy tepelného zpracování byly podmíněny požadavkem tvrdosti Ni povlaku po teplotní expozici cca 1000HV, změny vzhledu vlivem teplotní zátěže byly přípustné.

#### 4.2.1 Technologický postup



Obr. 8 Schéma procesního řazení chemického niklování

### 4.3 Metody měření - přístroje a vybavení:

Dokumentace dodaného stavu, povrchu a vizuální dokumentace makroskopická byla realizována pomocí digitálního fotoaparátu COOLPIX P7700. Mikroskopická šetření byla provedena na vzorcích, které byly připraveny metalografickou metodou kolmého řezu, zalévání proběhlo za tepla a tlaku, preparace a metalografická příprava pomocí vybavení Fy. STRUERS

#### Měření tloušťky Ni povlaku:

- bylo provedeno na světelném metalografickém mikroskopu NEOPHOT 21 při 100x až 500x zvětšení za pomocí soft. Quick PHOTO Industrial 2. 2.
- tloušťka povlaku byla vždy měřená na pěti místech, každé povlakované strany vzorku. Pro snazší orientaci a detekci rozhraní základní materiál povlak byl základ nepatrně naleptán 1 % Nitalem.
- Měření tloušťky povlaku, umožnilo rovněž identifikaci případných abnormalit v povlaku a na rozhraní základní materiál povlak, které mají přímou vazbu na kvalitu přilnavosti povlaku.
- Dalším významným faktorem mikroskopické kontroly bylo stanovení důsledků teplotní expozice na soudržnost Ni vrstvy.

#### Měření tvrdosti HV 0,05:

- měřeno pomocí automatického tvrdoměru AM 43 Fy LECO při zatížení 50g.
- mikrotvrdost povlaku byla vždy měřena na šesti místech povlakované strany dodaných vzorků.

Norma použitá pro toto měření:	ČSN EN ISO 4516
Měření provedeno:	metodou kolmého řezu
Teplota měření:	25 °C
Doba působení:	15 sec



## 5. Popis a specifikace zkušebních vzorků

### Vzorek č. 1



Obr. 9 Referenční vzorky – Ni povlak bez tepelného ovlivnění, dodaný stav

Tab. 5 Popis vzorků

Značení. vz.	Režimy tepelného zpracování Ni povlaků
Vzorek č. 1	Dodaný stav Ni povlak bez teplotní expozice
Vzorek č. 2	2 hod. v předehřáté peci na 400 °C chlazení na vzduchu, teplotní expozice do 8 hod. od vyloučení Ni vrstvy
Vzorek č. 3	2 hod. v předehřáté peci na 400 °C poté 2hod. v peci o teplotě 200 °C a chlazení v peci, teplotní expozice do 8 hod. od vyloučení Ni vrstvy
Vzorek č. 4	Teplotní expozice po 48 hod. od vyloučení Ni povlaku., 2 hod. v peci o teplotě 400 °C
Vzorek č. 5	Nízkofosforový - před teplotní expozicí
Vzorek č. 6	Nízkofosforový – 400 °C na 2 hod., chlazení v peci

## 5.1 Makroskopické šetření

Dokumentace vizuálních charakteristik na základě parametru teplotní expozice.

### Vzorek č. 2



Obr. 10 Vzorky po teplotní expozici: na 400 °C předehřátá pec po dobu 2 hodin, chlazení probíhalo na vzduchu

### Vzorek č. 3



Obr. 11 Na 400 °C předehřátá pec, výdrž 2 hodiny, chlazení probíhalo v peci

Vzorek č. 4



Obr. 12 Na 400 °C předehtřátá pec, výdrž 2 hodiny, ochlazení pece na 200 °C a výdrž 2 hodiny. Vzorky byly tepelně zpracovány po 48 hodinové expozici na vzduchu

Vzorek č. 5



Obr. 13 Ni povlak, dodaný stav, nízkofosforový před teplotní expozicí

Vzorek č. 6



Obr. 14 Předehřátá pec na 400 °C, výdrž po dobu 2 hod., chlazení probíhalo v peci, změna barevnosti ve smyslu světelného spektra náběhových barev.

Makroskopické hodnocení povlaku bylo provedeno pomocí digitálního fotoaparátu COOLPIX P7700. Proces tepelného zpracování ve všech případech realizace ovlivnil vizuální parametr povlaku.

Vysocefosforové povlaky referenčních vzorků č. 2 – č. 4, nevykazovaly známky zokoujení povrchu. Barevnost však z původní žlutě stříbřité přechází ve formu náběhových sytějších irizujících barev modře až zelenavě irizujících. Pro případ zachování vzhledu by bylo nezbytné nastavení procesu tepelné expozice dlouhodobého charakteru a nižší teploty cca 190 °C. Povlaky takto exponované však nedosahují požadovaných hodnot tvrdosti, jedná se pouze o metodiku nezbytného odvodíkování. Po teplotní expozici nebyly z makroskopického hlediska zaznamenány žádné destruktivní projevy povrchu, puchýře, trhliny a jiná poškození vedoucí ke ztrátě přilnavosti povlaku.

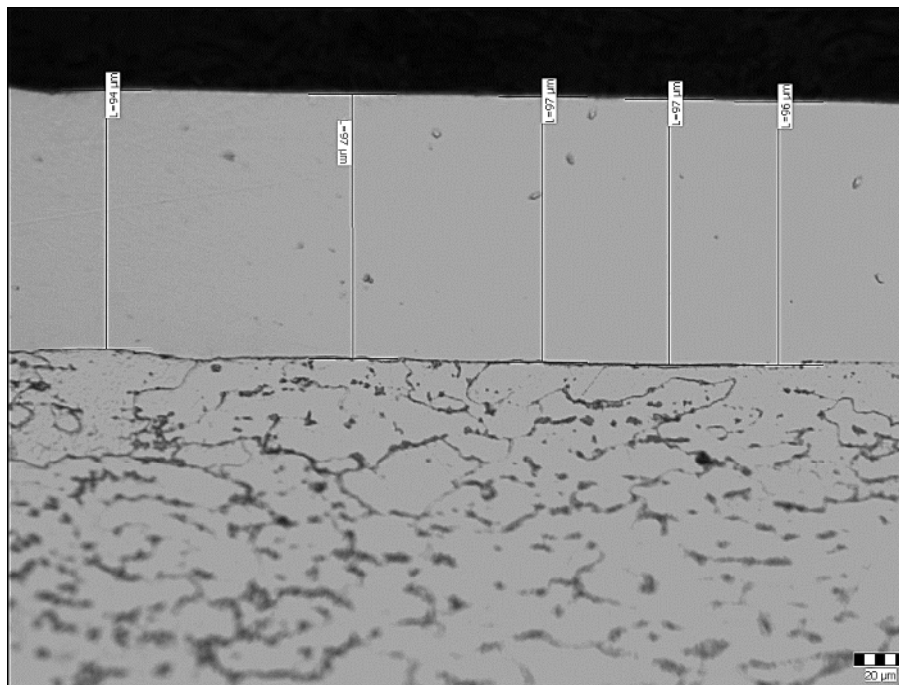
Nízkofosforové povlaky vykazovaly známky změny barevnosti v menší míře, spíše charakteru fialově a světle modrého charakteru.

Zachování dekorativního vzhledu však nebylo podmíněno, prioritní byl význam navýšení funkčních vlastností.



## 5.2 Mikroskopické hodnocení tloušťky a přilnavosti

### Vzorek č. 1

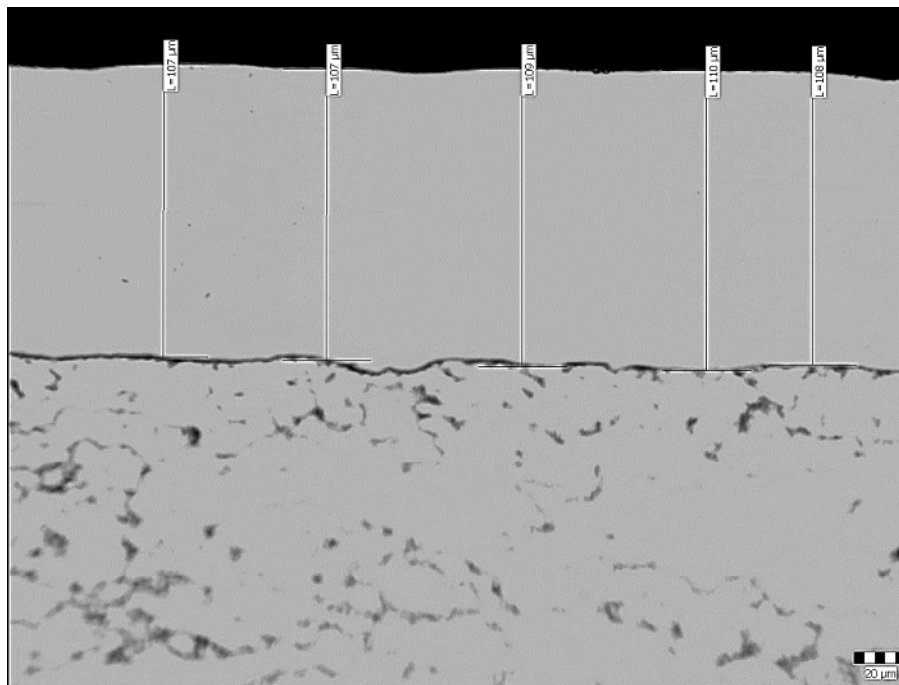


Obr. 15 Vzorek č. 1, vysoko fosforový, bez tepelného zpracování, (M 200:1)

Tab. 6 Tloušťka Ni povlaku

Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
1	94	μm	Veličina	Délka	
2	96	μm	Počet měření	5	
3	97	μm	Střední hodnota	96,2	μm
4	97	μm	Sm. odchylka	1,2	μm
5	97	μm			

Vzorek č. 2

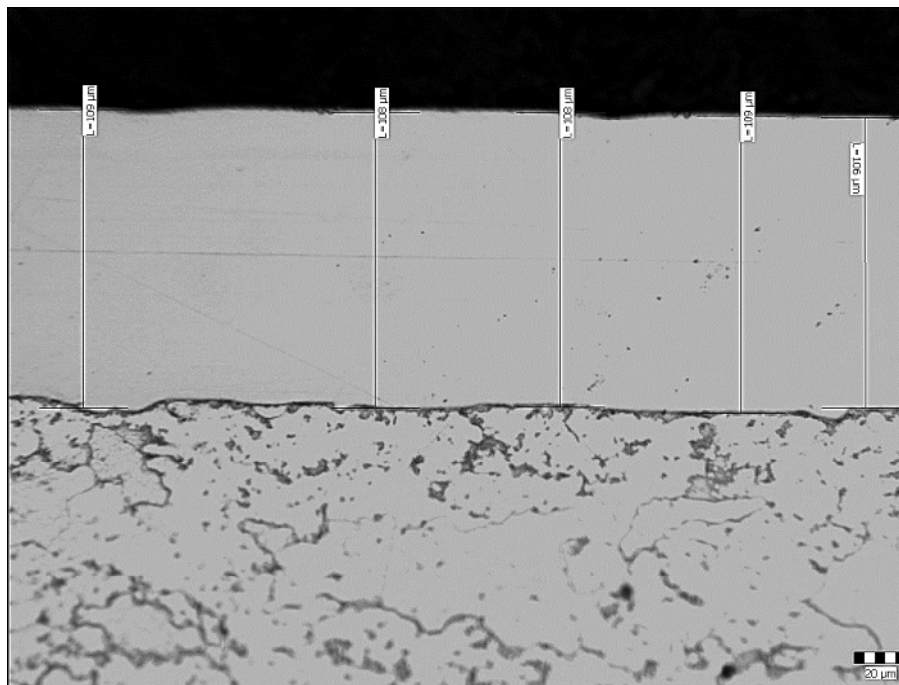


Obr. 16 Vzorek č. 2, teplotně zpracovaný (M 200:1)

Tab. 7 Tloušťka Ni povlaku

Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
1	107	μm	Veličina	Délka	
2	109	μm	Počet měření	5	
3	108	μm	Střední hodnota	108,2	μm
4	107	μm	Sm. odchylka	1,2	μm
5	110	μm			

Vzorek č. 3

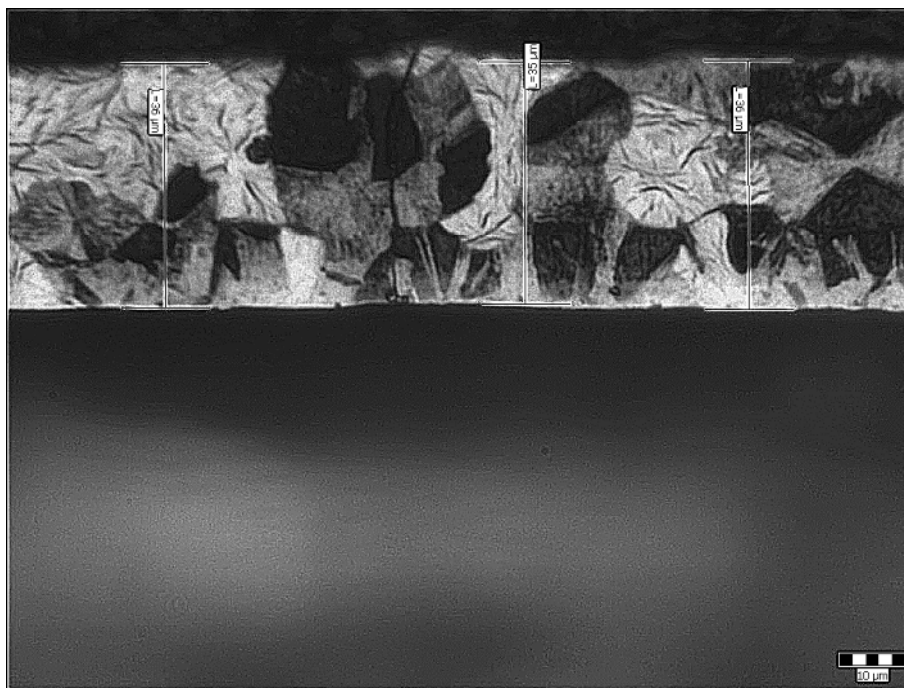


Obr. 17 Vzorek č. 3, vysoko fosforový, tepelně zpracován, (M 200:1)

Tab. 8 Tloušťka Ni povlaku

Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
1	109	μm	Veličina	Délka	
2	108	μm	Počet měření	5	
3	108	μm	Střední hodnota	108	μm
4	109	μm	Sm. odchylka	1,1	μm
5	106	μm			

Vzorek č. 4



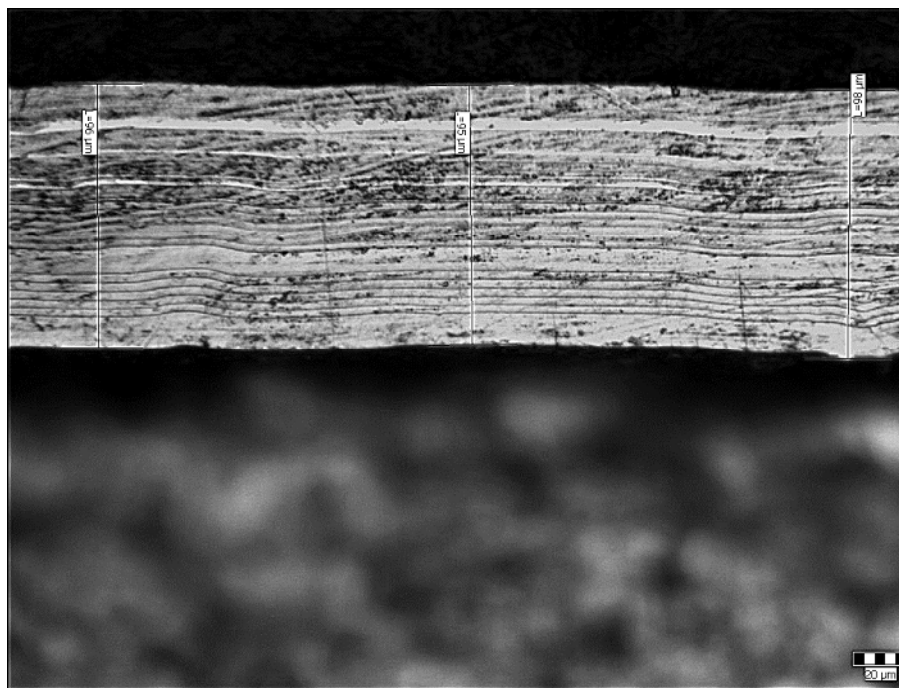
Obr. 18 Vzorek č. 4 teplotní expozice do 8 hod. (M 200:1)

Tab. 9 Tloušťka Ni povlaku

Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
1	86	μm	Veličina	Délka	
2	85	μm	Počet měření	5	
3	86	μm	Střední hodnota	85,2	μm
4	84	μm	Sm. odchylka	1,1	μm
5	85	μm			



Vzorek č. 5

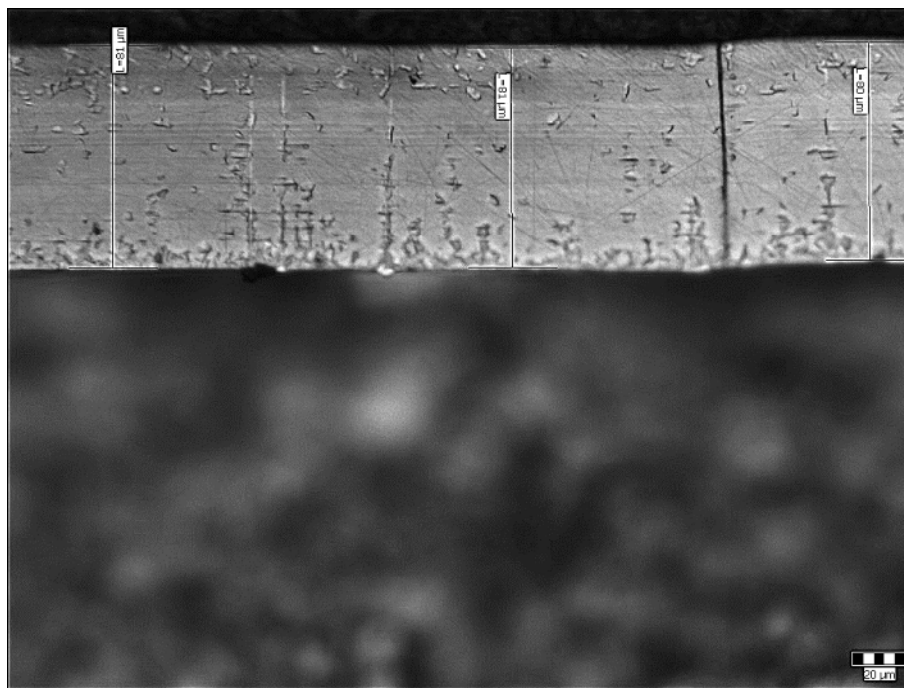


Obr. 19 Vzorek č. 5, nízkofosforový, základ, (M 200:1)

Tab. 10 Tloušťka Ni povlaku

Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
1	96	μm	Veličina	Délka	
2	98	μm	Počet měření	5	
3	95	μm	Střední hodnota	96	μm
4	95	μm	Sm. odchylka	1,2	μm
5	96	μm			

Vzorek č. 6



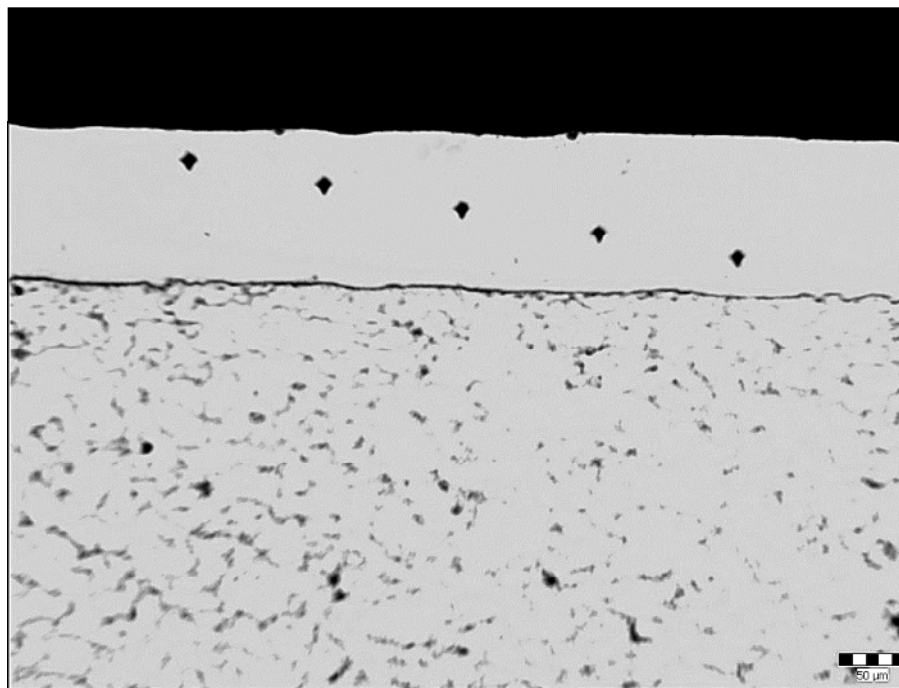
Obr. 20 Vzorek č. 6, nízkofosforový, po tepelném zpracování 2 hod. na 400°C, chlazení v peci, (M 200:1)

Tab. 11 Tloušťka Ni povlaku

Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
1	81	μm	Veličina	Délka	
2	80	μm	Počet měření	5	
3	81	μm	Střední hodnota	80,8	μm
4	81	μm	Sm. odchylka	1,2	μm
5	81	μm			

### 5.3 Měření mikrotvrdosti Ni povlaků

#### Vzorek č. 1

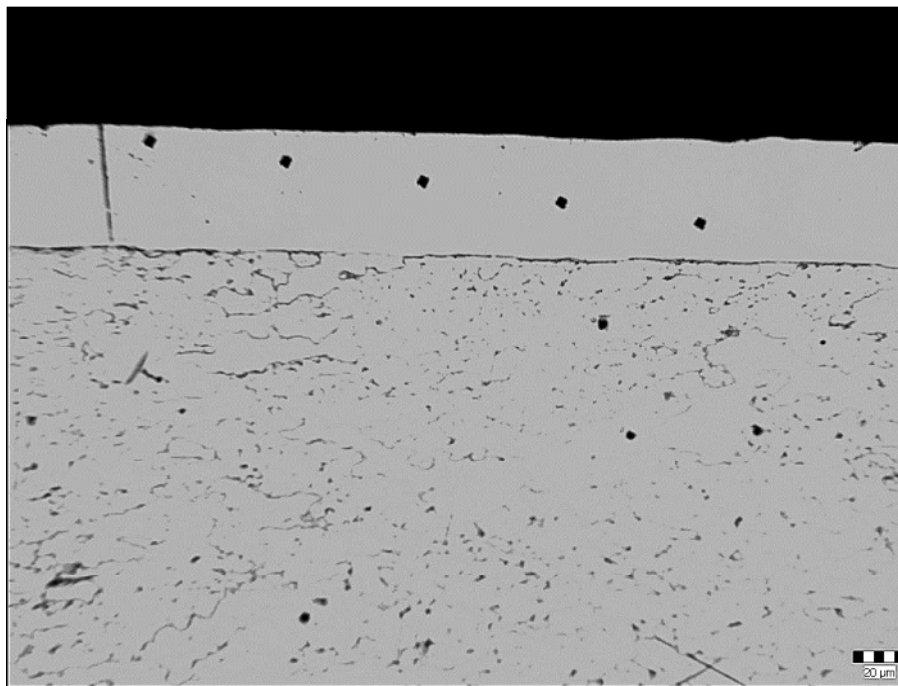


Obr. 21 Vzorek č. 1, průběh tvrdosti, mikroskopická dokumentace měření tloušťky povlaku bez teplotní expozice, bez známek ztráty přilnavosti, povlak homogenní nejsou patrné anomálie ve formě trhlin, pórů, vměstků (M 200:1)

Tab. 12 Naměřené hodnoty tvrdosti HV 0,05

Vzorek č. 1 bez teplotní expozice		
vzorek č.	HV 0,05	prům. HV 0,05
<b>1</b> Bez teplotní expozice	524	<b>563,5</b>
	515	
	544	
	544	
	569	
	574	
	585	
	580	

Vzorek č. 2

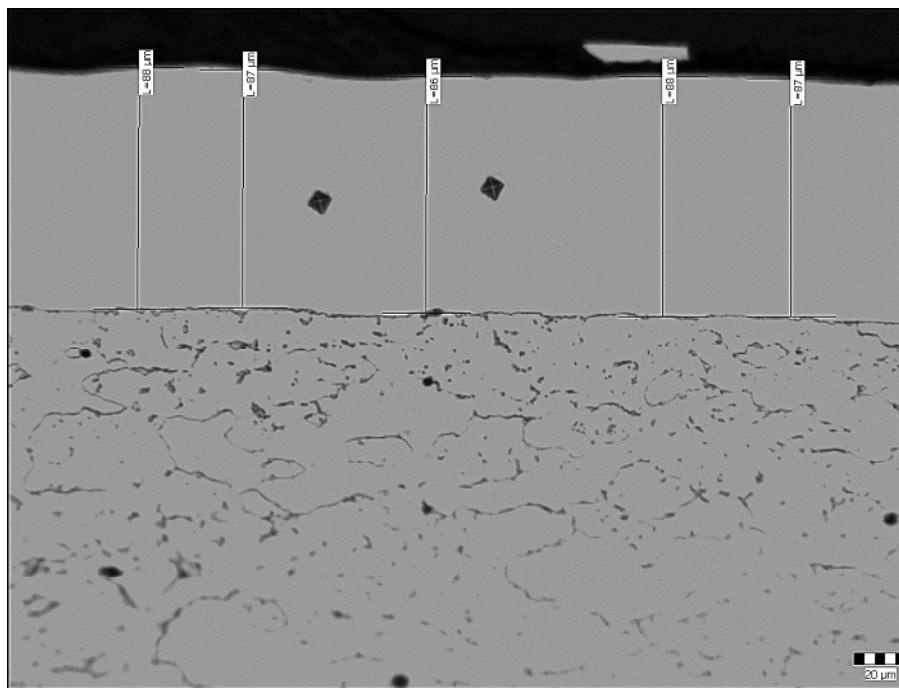


Obr. 22 Vzorek č. 2, průběh tvrdosti, mikroskopická dokumentace průběhu měření tvrdosti povlaku po teplotní expozici, výskyt anomálie ve formě trhlin, důsledek teplotní dilatace a dehydratace povlaku vlivem teplotní zátěže (M 100:1)

Tab. 13 Naměřené hodnoty tvrdosti HV 0,05

Vzorek č. 2 tepelně zpracován		
vzorek č.	HV 0,05	prům. HV 0,05
<b>2</b> Teplotní expozice	933	<b>912,5</b>
	914	
	948	
	938	
	888	
	913	
	913	
	853	

Vzorek č. 3



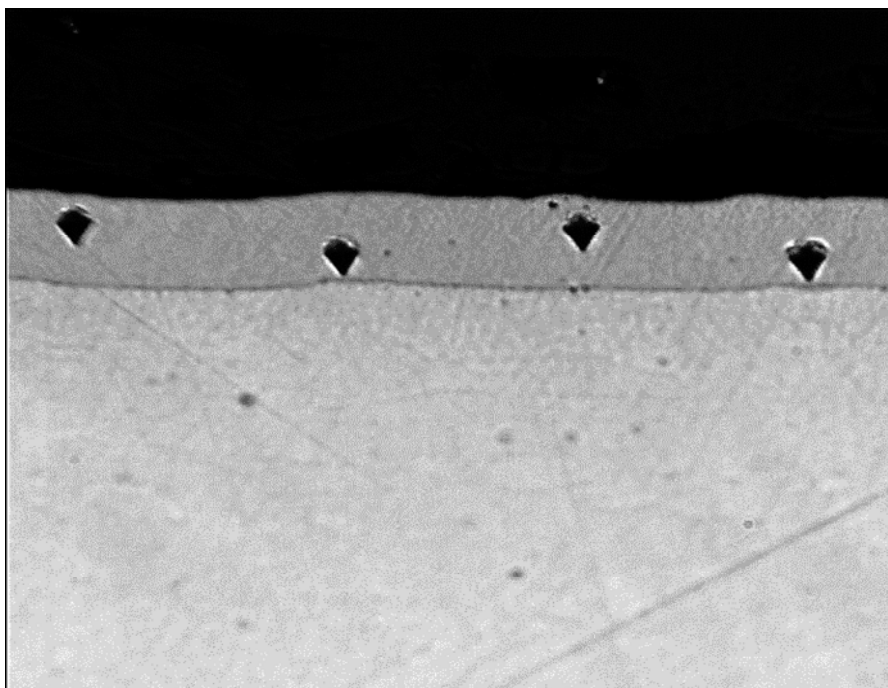
Obr. 23 Vzorek č. 3, průběh tvrdosti (M 200:1)

Tab. 14 Naměřené hodnoty tvrdosti HV 0,05

Vzorek č. 3 teplotní expozice do 8 hod. od vyloučení vrstvy		
vzorek č.	HV 0,05	prům. HV 0,05
<b>3</b> Teplotní expozice	920	<b>995,25</b>
	962	
	1075	
	935	
	1008	
	1073	
	1007	
	982	



Vzorek č. 4

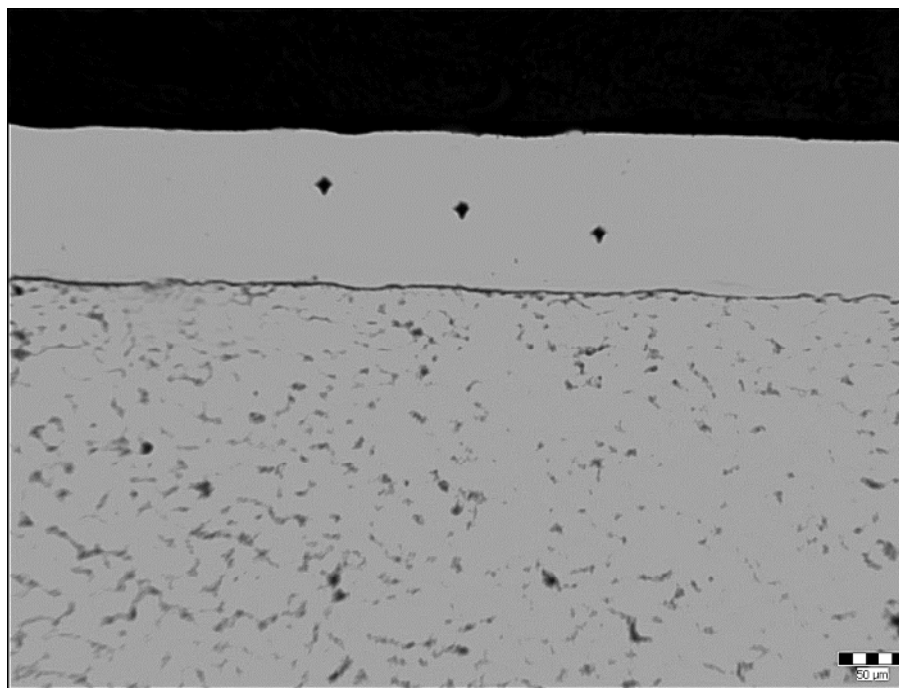


Obr. 24 Vzorek č. 4, průběh tvrdosti (M 200:1)

Tab. 15 Naměřené hodnoty tvrdosti HV 0,05

Vzorek č. 4 teplotní expozice do 8 hod. od vyloučení vrstvy		
vzorek č.	HV 0,05	prům. HV 0,05
<b>4</b> Teplotní expozice	910	<b>983,125</b>
	1007	
	1038	
	1027	
	1036	
	966	
	966	
	915	

Vzorek č. 5

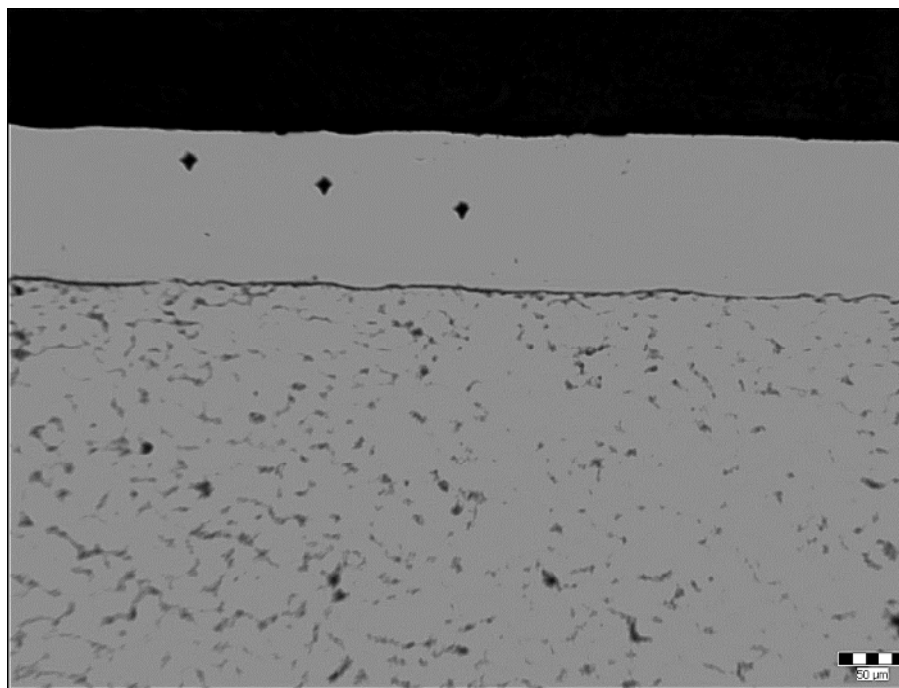


Obr. 25 Vzorek č. 5, průběh tvrdosti (M 100:1)

Tab. 16 Naměřené hodnoty tvrdosti HV 0,05

Vzorek č. 5 bez tepelného zpracování		
vzorek č.	HV 0,05	prům. HV 0,05
<b>5</b> Bez teplotní expozice	550	<b>624,6</b>
	650	
	569	
	503	
	610	
	569	
	649	
	738	

Vzorek č. 6



Obr. 26 Vzorek č. 6, průběh tvrdosti (M 200:1)

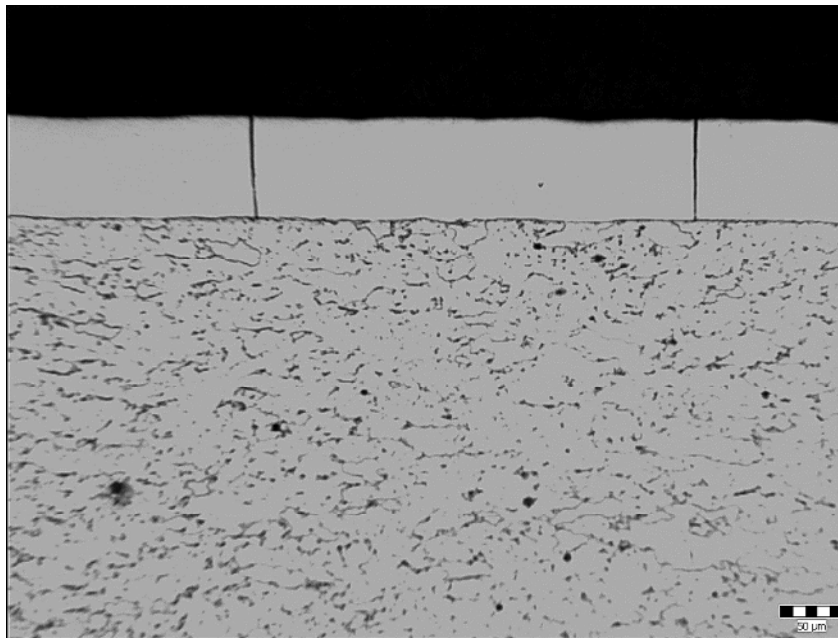
Tab. 17 Naměřené hodnoty tvrdosti HV 0,05

vzorek č. 6 Teplotní expozice do 8 hod. od vyloučení vrstvy		
vzorek č.	HV 0,05	prům. HV 0,05
<b>6</b> Teplotní expozice	1007	<b>1013</b>
	1008	
	1075	
	1086	
	982	
	955	
	984	
	1006	

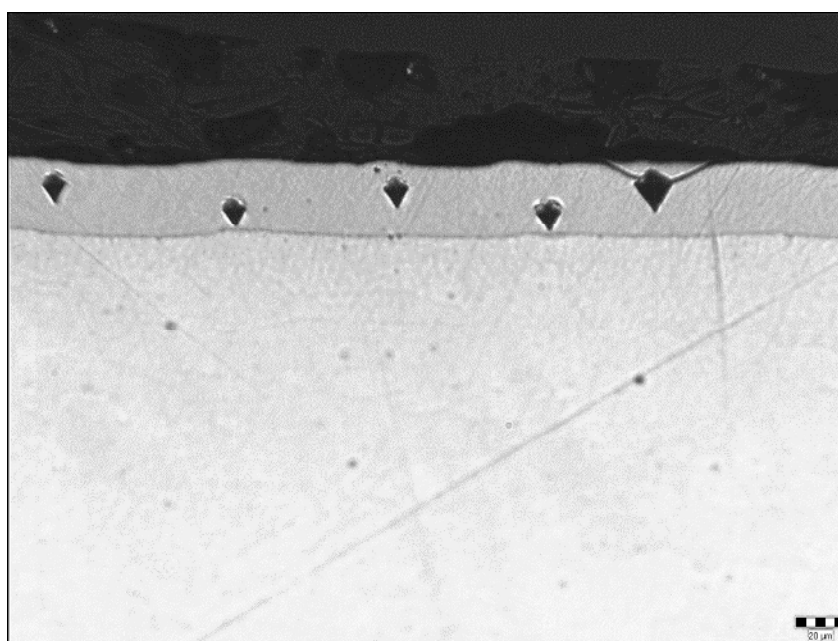


### 5.3.1 Vliv tepelného zpracování na charakteristické vlastnosti Ni povlaků

U vzorku č. 2 došlo k praskání

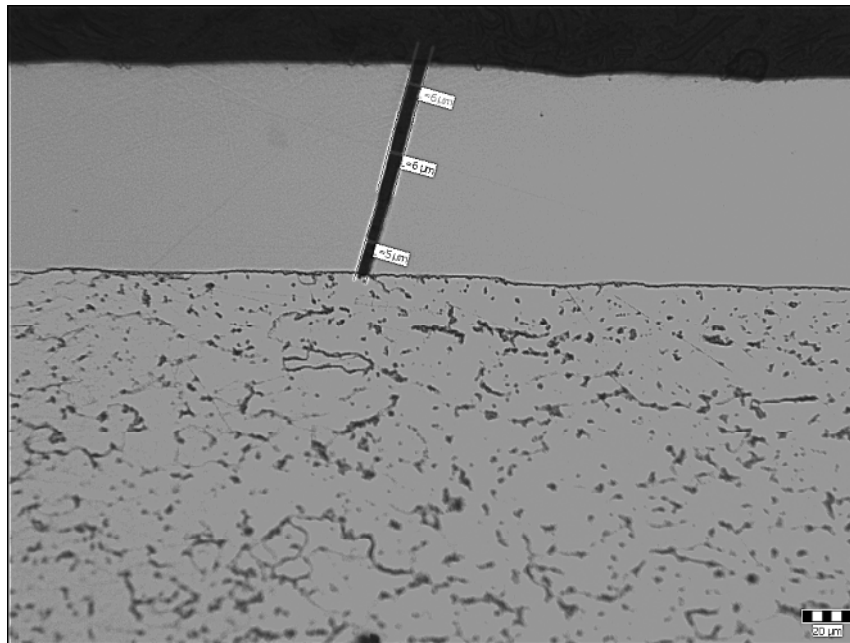


Obr. 27 Vzorek č. 2, mikroskopická dokumentace praskání povlaku jako důsledku dehydratace, trhliny se šíří od povrchu k základnímu materiálu a dosahují tl. 2 - 5 μm  
(M 100:1)



Obr. 28 Vzorek č. 4, dokumentace indentace dokládá rozdílné vlastnosti v rozsahu tloušťky, vyšší křehkost povrchu Ni povlaku (M 100:1)

Přiblíženo na trhlinu a změřena šířka trhliny vzorku č. 2

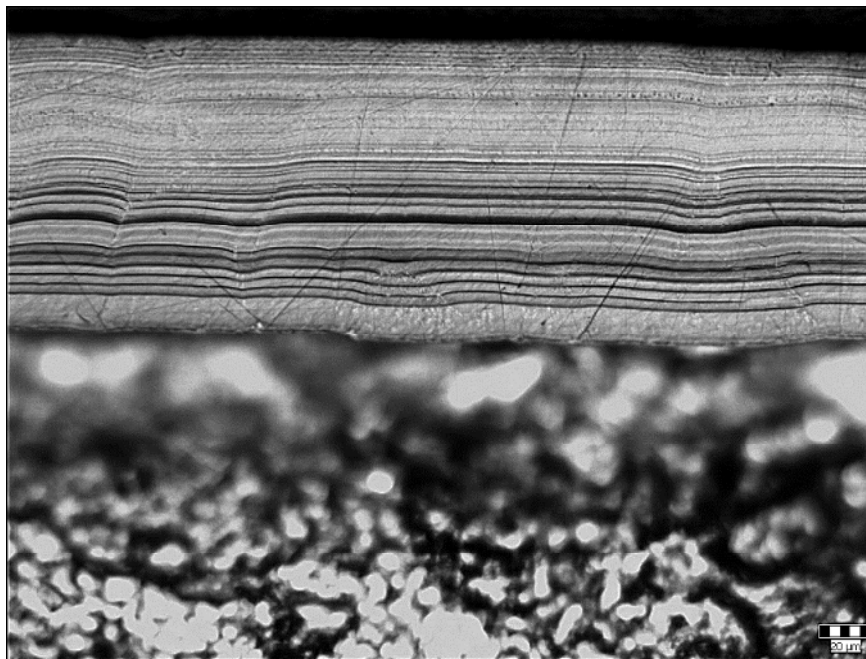


Obr. 29 Vzorek č. 2, dokumentace rozsahu trhliny, vícečetné hodnocení maximální rozsah trhlín 5 - 6  $\mu\text{m}$  (M 200:1)

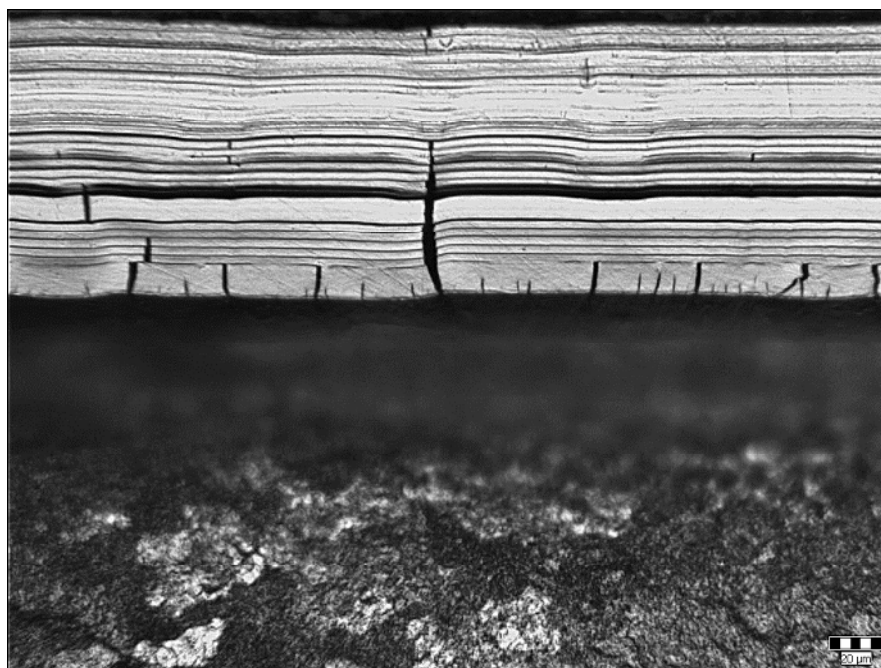
Tab. 18 Šířka trhliny

Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
1	5	$\mu\text{m}$	Veličina	Délka	
2	5	$\mu\text{m}$	Počet měření	3	
3	6	$\mu\text{m}$	Střední hodnota	5,7	$\mu\text{m}$

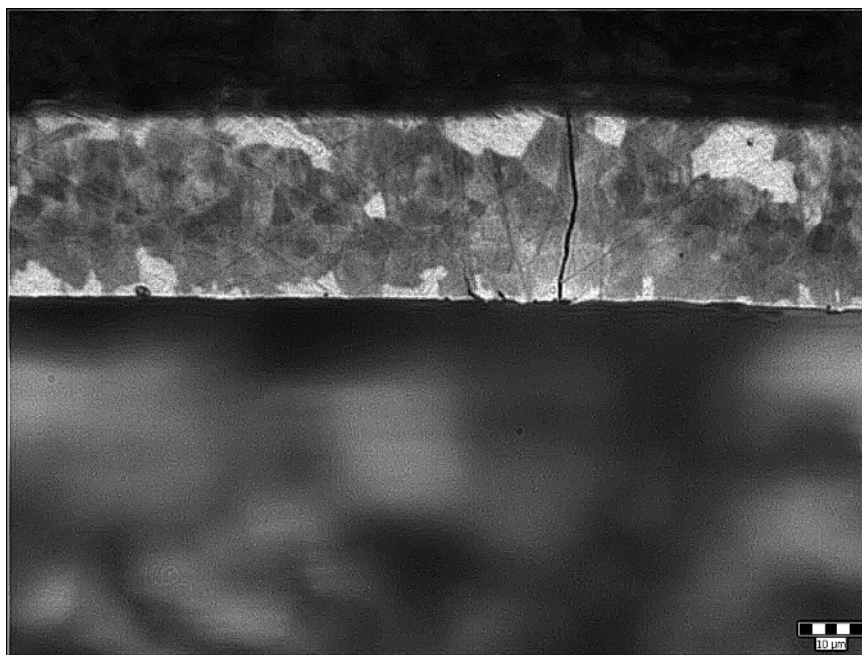
#### 5.4 Fotodokumentace:



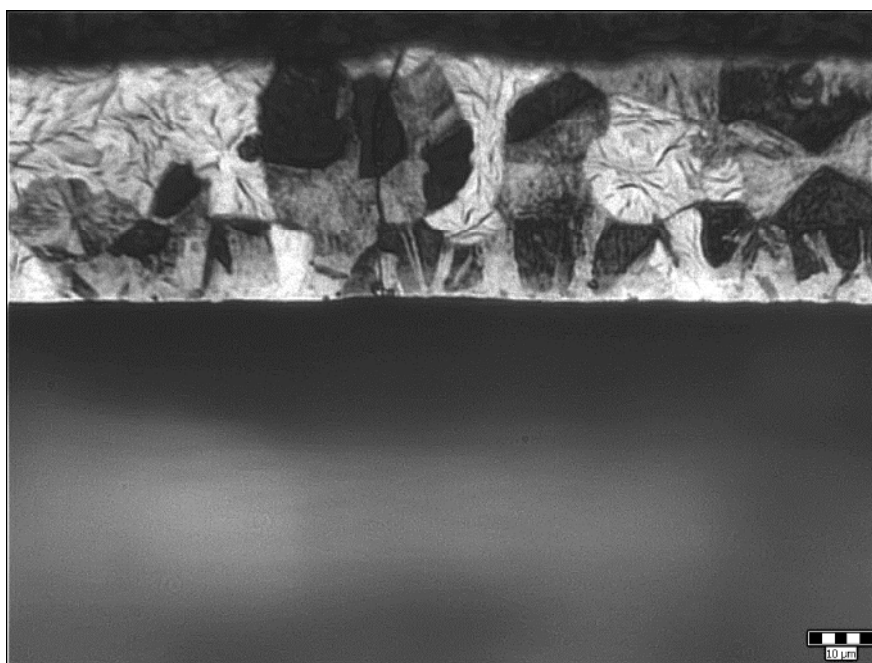
Obr. 29 Vzorek č. 5 mikrostruktura lamelárního charakteru nízkofosforový Ni povlak  
(M 200:1)



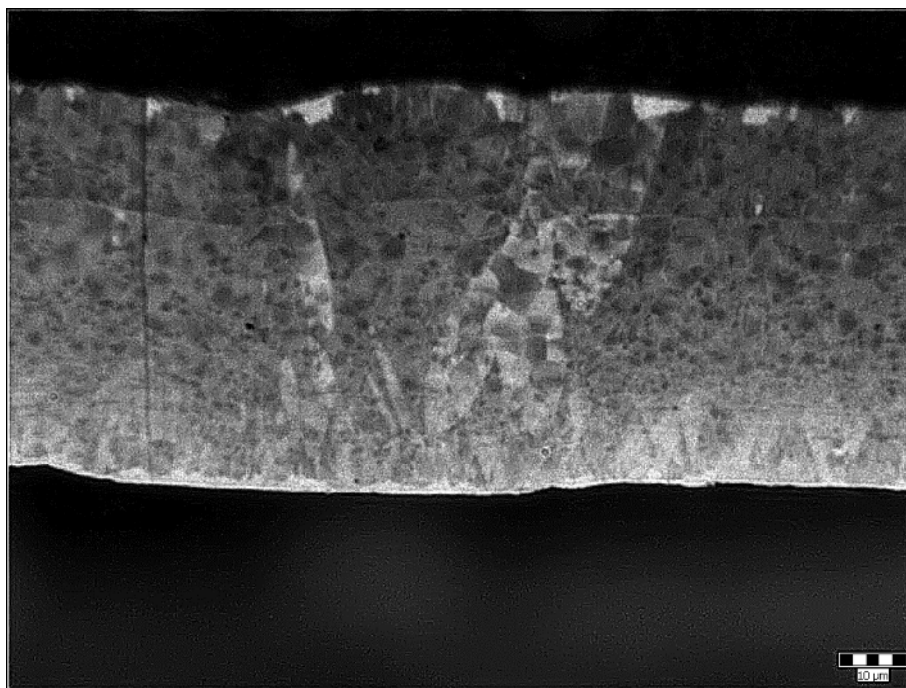
Obr. 30 Vzorek č. 5, mikrostruktura lamelárního charakteru, nízkofosforový Ni povlak, expozice v kyselém prostředí dokumentuje způsob usměrnění trhlin a smysl destrukce (M 200:1)



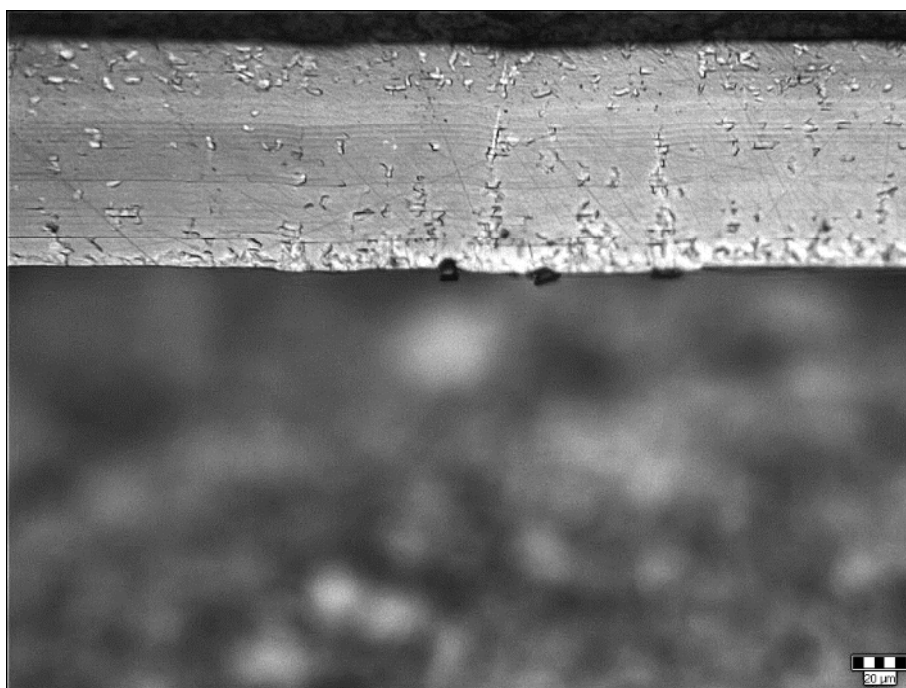
Obr. 31 Vzorek č. 1, mikrostruktura lupínkového charakteru vysocefosforový Ni povlak, trhlina, důsledek tepelného zpracování (M 500:1)



Obr. 32 Vzorek č. 4, mikrostruktura lupínkového charakteru vysocefosforový Ni povlak, trhlina se šíří napříč celou tloušťkou povlaku transkrystalicky, důsledek tepelného zpracování (M 500:1)



Obr. 33 Vzorek č. 3, mikrostruktura jemnozrnná lupínkového charakteru  
vysocefosforový Ni povlak, důsledek tepelného zpracování, poškození povlaku  
je důsledek předúpravy, nejedná se o trhlinu (M 500:1)



Obr. 34 Vzorek č. 7, mikrostruktura jemnozrnná lupínkového charakteru jako důsledek  
rekrytalizace lamelárního základu, nízkofosforový Ni povlak, nečistoty snižující  
přilnavost v oblasti rozhraní (M 200:1)

## 6. Závěr

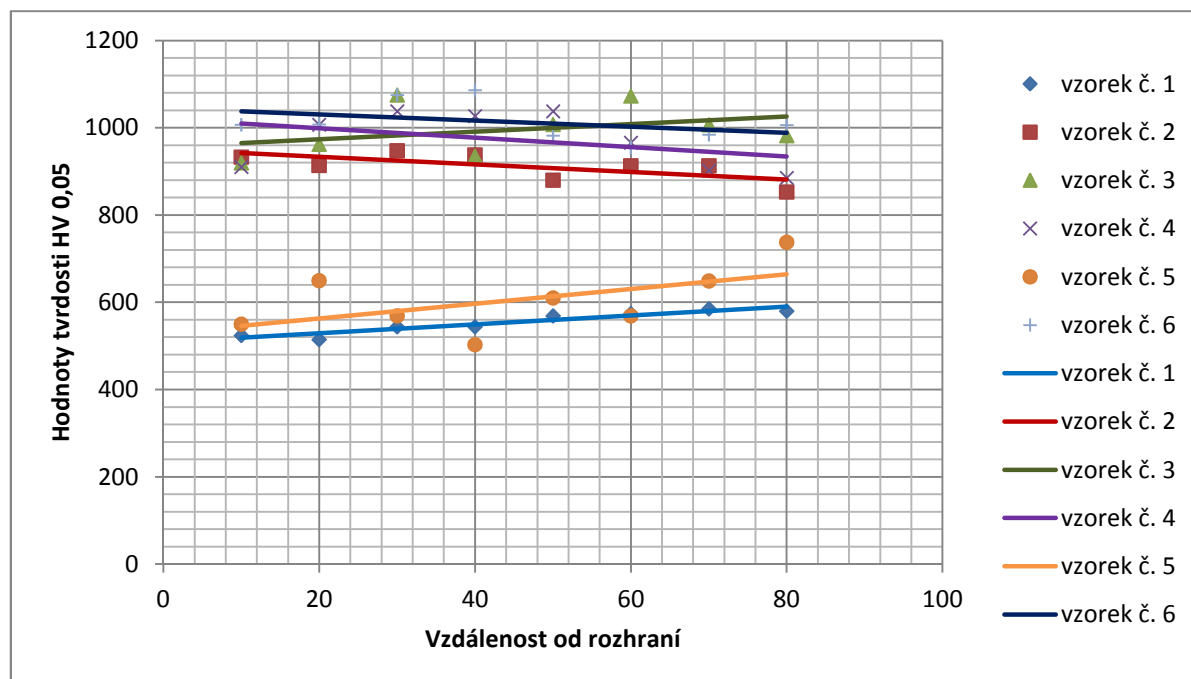
Na průřezu povlaky referenčních vzorků bylo provedeno měření mikrotvrdosti HV0,05 dle ČSN EN ISO 4516 ve směru horizontálním a ve směru šikmého průběhu tvrdostí celé tloušťky povlaku; tzn. při zatížení 50g bylo možné hodnotit případné změny vlastností, praskání – křehkost, deformace otisku indentace – houževnatost napříč celkovou Ni vrstvou. Metodika měření dle ČSN EN ISO 4516. Zatížení 50g bylo voleno z důvodů omezení deformací vpichů zkušební jehlanu, viz obr. 28.

Během zkoušky nedocházelo u vzorku bez teplotní expozice k praskání povlaku, vykazoval spíše známky elasticity, po teplotní expozici však u vzorků č. 1, 2, 4, docházelo ke vzniku trhlin, a praskání povlaku, které bylo pravděpodobně způsobeno teplotní dilatací, dehydratací povrchové vrstvy a vysokou rozdílností v povrchové tvrdosti, která dosahovala hodnot cca (1000 – 1015) HV0,05.

Důsledek degradace, které byly způsobeny nastavením teplotní expozice, dokumentují obr. 27 – 29 a obr. 31 – 32.

Naměřené průměrné hodnoty tloušťky Ni povlaku a tvrdostí povlaků jsou přehledně zpracovány v tabulkách zprávy, nedošlo k podkročení předpokládané tloušťky cca 80  $\mu\text{m}$  a hodnoty tvrdosti HV0,05 dosahovaly v průměru požadované úrovně 1000 HV0,05 u nízkofosforového Ni povlaku vzorku č. 6 a vysocefosforového povlaku vzorku č. 3. U těchto vzorků byly hodnoty teplotní expozice, výdrž 2 hod. v předehřáté peci na 400 °C, poté 2 hod. v peci o teplotě 200 °C a chlazení v peci, teplotní expozice do 8 hod. od vyloučení Ni vrstvy shledány jako vhodné nastavení pro dosažení požadovaných hodnot tvrdosti 1000HV bez degradace povlaku.

Graf 1 souhrnného hodnocení měření tvrdosti všech referenčních vzorků dokládá charakteristiky průměrných hodnot v rámci šetření celého objemu vyloučeného povlaku. Povlaky Ni s nízkým obsahem fosforu dosahovaly vyšší hodnoty tvrdosti, jak před teplotní expozicí, tak po tepelném zpracování. Režim tepelného zpracování volený u referenčního vzorku č. 2, se jeví po všech stránkách jako nevyhovující, dochází k praskání povlaku a šíření trhlin.



Graf 1 Souhrnné vyhodnocení vzorky 1-6

Tab. 19 Popis vzorků s vyznačenými vhodnými vzorky

Značení vz.	Režimy tepelného zpracování Ni povlaků
Vzorek č. 1	Dodaný stav Ni vysocefosforový povlak bez teplotní expozice
Vzorek č. 2	Povlak Ni tepelně zpracovaný v režimu: 2 hod. v předeřáté peci na 400 °C chlazení na vzduchu, teplotní expozice do 8 hod. od vyloučení Ni vrstvy
Vzorek č. 3	<b>Povlak Ni tepelně zpracovaný v režimu: 2 hod. v předeřáté peci na 400 °C poté 2hod. v peci o teplotě 200 °C a chlazení v peci, teplotní expozice do 8 hod. od vyloučení Ni vrstvy</b>
Vzorek č. 4	Povlak Ni tepelně zpracovaný v režimu teplotní expozice po 48 hod od vyloučení Ni povlaku., 2 hod. v peci o teplotě 400 °C
Vzorek č. 5	Dodaný stav Ni nízkofosforový povlak - před teplotní expozicí
Vzorek č. 6	<b>Povlak Ni tepelně zpracovaný v režimu: nízkofosforový – 400 °C na 2 hod., chlazení v peci</b>



## Seznam použité literatury

- [1] TAKÁČ, Karol a Ivan KRÁTKY. *Strojárske materiály a povrchové úpravy*. Bratislava: Alfa, 1983. ISBN 63-721-83.
- [2] DORAZIL, Eduard a Jan HRSTKA. *Strojírenské materiály a povrchové úpravy*. Vyd. 1. Brno: Ediční středisko VUT, 1985, 330 s. Učební texty vysokých škol (Vysoké učení technické v Brně). ISBN 55-599-85.
- [3] The History of Nickel Plating. *The History of Nickel Plating* [online]. © 2013 [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: <http://www.thomasnet.com/articles/metals-metal-products/nickel-plating-history>
- [4] Nové poznatky v technologii chemického niklování. In: OBR, Ladislav. *Nové poznatky v technologii chemického niklování* [online]. [2010] [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: [http://www.atotech.com/data/cz/chemicky\\_nikl.pdf](http://www.atotech.com/data/cz/chemicky_nikl.pdf)
- [5] KREIBICH, Viktor a Karel HOCH. *Koroze a technologie povrchových úprav*. Druhé. Praha: Ediční středisko ČVUT, 1991. České vysoké učení technické v Praze. ISBN 17-51.
- [6] MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 3. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2006, 150 s. ISBN 80-248-1217-7.
- [7] *Povrcháři* [online]. 2010 [cit. 2013-02-24]. ISSN 1802-9833. Dostupné z: [http://www.povrchari.cz/kestazeni/201007\\_povrchari.pdf](http://www.povrchari.cz/kestazeni/201007_povrchari.pdf)
- [8] DENNIS, J. K.; SUCH, T. E. *Nickel and chromium plating*. Woodhead publishing Ltd, 1993. 449 s. ISBN 1-85573-081-2.
- [9] LU, G. J.; ADA, E. T.; ZANGARI, G. Investigations of the effect of chromate conversion coatings on the corrosion resistance of Ni-based alloys. *Electrochimica Acta*. 2004, roč. 49, s. 1461 - 1473. ISSN 0013-4686.
- [10] SOCHA, J.; WEBER, J. A. *Podstawy elektrolitycznego osadzania stopów metali*. Instytut mechaniki precyzyjnej, 2001. 336 s. ISBN 83-904574-9-0.



- [11]      *Bárta a Cihlár - povrchové technologie* [online]. © 2009 [cit. 2013-05-09].  
Dostupné z: <http://www.povrchove-technologie.cz/>
- [12]      KRAUS. Povrchy a jejich úpravy. In: *Povrchy a jejich úpravy* [online].  
2000 [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>
- [13]      Klematcz. *KLEMAT CZ s.r.o.* [online]. 2008 [cit. 2013-05-09]. [Obrázek]  
Dostupné z: <http://www.klematcz.cz/cz/1-komplexni-zpracovani-plechu/10-povrchove-upravy-kovu/27-fosfatovani.html>
- [14]      Ventilační mřížka měděná kulatá - Levné Stavebniny cz. *Ventilační mřížka měděná kulatá - Levné Stavebniny cz* [online]. 2012 [cit. 2013-05-09]. [Obrázek]  
Dostupné z: <http://www.levnestavebniny.cz/ventilacni-mrizka-medena-kulata-.3332/>

### **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval paní Ing. Xenii Ševčíkové, Phd. Za cenné rady, ochotu a vstřícnost při řešení experimentálních prací a vedení bakalářské práce.